Anonyme. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft...1868 [I]-. 1889 . Juli-Dez..

1/ Les contenus accessibles sur le site Gallica sont pour la plupart des reproductions numériques d'oeuvres tombées dans le domaine public provenant des collections de la BnF.Leur réutilisation s'inscrit dans le cadre de la loi n°78-753 du 17 juillet 1978 :
 *La réutilisation non commerciale de ces contenus est libre et gratuite dans le respect de la législation en vigueur et notamment du maintien de la mention de source.
 *La réutilisation commerciale de ces contenus est payante et fait l'objet d'une licence. Est entendue par réutilisation commerciale la revente de contenus sous forme de produits élaborés ou de fourniture de service.

Cliquer ici pour accéder aux tarifs et à la licence

2/ Les contenus de Gallica sont la propriété de la BnF au sens de l'article L.2112-1 du code général de la propriété des personnes publiques.

3/ Quelques contenus sont soumis à un régime de réutilisation particulier. Il s'agit :

 *des reproductions de documents protégés par un droit d'auteur appartenant à un tiers. Ces documents ne peuvent être réutilisés, sauf dans le cadre de la copie privée, sans l'autorisation préalable du titulaire des droits.
 *des reproductions de documents conservés dans les bibliothèques ou autres institutions partenaires. Ceux-ci sont signalés par la mention Source gallica.BnF.fr / Bibliothèque municipale de ... (ou autre partenaire). L'utilisateur est invité à s'informer auprès de ces bibliothèques de leurs conditions de réutilisation.

4/ Gallica constitue une base de données, dont la BnF est le producteur, protégée au sens des articles L341-1 et suivants du code de la propriété intellectuelle.

5/ Les présentes conditions d'utilisation des contenus de Gallica sont régies par la loi française. En cas de réutilisation prévue dans un autre pays, il appartient à chaque utilisateur de vérifier la conformité de son projet avec le droit de ce pays.

6/ L'utilisateur s'engage à respecter les présentes conditions d'utilisation ainsi que la législation en vigueur, notamment en matière de propriété intellectuelle. En cas de non respect de ces dispositions, il est notamment passible d'une amende prévue par la loi du 17 juillet 1978.

7/ Pour obtenir un document de Gallica en haute définition, contacter reutilisation@bnf.fr.

Berichte der deutschen chemischen Geselshaft

Tome 2

1889

Source gallica.bnf.fr / Bibliothèque nationale de France

CPmg

BERICHTE

DER

DEUTSCHEN

CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

22/2

REDACTEUR: FERD. TIEMANN.

STELLVERTRETENDER REDACTEUR: F. v. DECHEND.

ZWEIUNDZWANZIGSTER JAHRGANG.

JULI—DECEMBER.

BERLIN.

EIGENTHUM DER DEUTSCHEN CHEMISCHEN GESELLSCHAFT

COMMISSIONSVERLAG von R. FRIEDLÄNDER & SOHN

N.W. KARLSTRASSE 11

1889.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

Sitzung vom 8. Juli 1889.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Ferd. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 7. Juli 1889.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Talini, Eugenio,
Zambeletti, Leopoldo, } Pavia;

Bertram, August,
Heim, Max,
Strecker, Hans,
Garny, Fritz, } Berlin;

Glaser, Fritz,
Avenarius, Curt, } Strassburg i./E.;

Berger, Gustav,
Pusch, August,
Wolfrum, August, } Leipzig;

Schmidner, Ed.,
Herzfelder, Hugo, } Würzburg;

Warren, W. H.,
Bentley, W. B., } Cambridge, Mass.;

Burbank, C. B.,
Hendrixson, W. S., } Yellow Springs, Ohio;

Swinburne, S. F., Natick, Mass.;
Thomson, Prof. John M., London;
Stettenheimer, L., München;

Euler, Wilhelm,
Freund, Franz,
Hausemann, Emil,
Löwenherz, Richard,
Offenhauer, Paul,
Stewart, Andrew, } Leipzig;

Gesell, Bernhard, Berlin.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Platner, W., Steinweg 6, Marburg (durch E. Schmidt und H. Meyer);

Ackern, Dr. med. van, Berlin (durch S. Gabriel und L. Brieger);

Brown, R. J., 3 Oakfield Terrace, Davenport near Stockport (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

617. Buchka, Karl. Die Chemie des Pyridins und seiner Derivate. Unter Benutzung eines Manuscriptes des Dr. Arthur Calm herausgegeben. I. Lfrg. Braunschweig 1889.

Der Vorsitzende begrüsst das in der Sitzung anwesende auswärtige Mitglied Hrn. Prof. Dr. F. Flawitzky aus Kasan.

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

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 7. Juli 1889.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, J. F. Holtz, E. Jacobsen, G. Krämer, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, C. Scheibler, Eug. Sell, F. Tiemann.

Eine in der Vorstands-Sitzung vom 20. Januar 1889 ernannte Commission war mit der Aufgabe betraut worden, den Erwerb der Rechte einer juristischen Person für die Gesellschaft vorzubereiten. Die Commission berichtet, dass zu dem Ende eine Umgestaltung der derzeitigen Gesellschafts-Statuten erforderlich sei, und legt einen in diesem Sinne von ihr unter Mitwirkung eines juristischen Beirathes bearbeiteten Statuten-Entwurf vor.

Bei der Durchberathung dieses Entwurfes stellen sich mehrfach Veränderungen desselben als unumgänglich nothwendig heraus. Um diese Angelegenheit soweit zu beschleunigen, dass dieselbe bereits der diesjährigen ordentlichen General-Versammlung zur Beschlussfassung unterbreitet werden kann, constituiren sich die anwesenden Vorstandsmitglieder unter Cooptation des Hrn. H. Wichelhaus als Comité, welches den betreffenden Entwurf baldmöglichst in eine von dem Gesammt-Vorstande annehmbare Form bringen soll.

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

---

326. W. Ostwald: Ueber die Einheit der Atomgewichte.

(Eingegangen am 28. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wiewohl in den von Hrn. L. Meyer und K. Seubert[1]) unter obenstehendem Titel veröffentlichten Bemerkungen neue Gesichtspunkte kaum zur Geltung gebracht worden sind, erlaube ich mir doch, nochmals auf diese wichtige Angelegenheit zurückzukommen, um einige Punkte, die mir wesentlich scheinen, in ein schärferes Licht zu rücken, als in den erwähnten Bemerkungen geschehen ist.

Die Frage, um die es sich handelt, ist die: Soll als Ausgangspunkt für die Berechnung der Atomgewichte, die wir ja nur als Relativzahlen kennen, Sauerstoff oder Wasserstoff gewählt werden?

HH. Meyer und Seubert wählen den Wasserstoff. Sie gerathen dadurch in die schlimme Lage, dass das gegenwärtig mehr als je zweifelhaft gewordene Verhältniss H : O eine entsprechende Unsicherheit in die Berechnung (nicht Bestimmung) fast aller anderen Atomgewichte hineinbringt, welche in Beziehung zum Sauerstoff mit einer Genauigkeit bestimmt worden sind, welche zum Theil hundertmal grösser ist als die des Verhältnisses H : O.

In Uebereinstimmung mit mehreren Anderen finde ich eine derartige Rechnungsweise principiell unzulässig und halte diejenige, dass die thatsächliche Vergleichsnorm der Atomgewichte, der Sauerstoff, als solche anerkannt und behandelt wird, für richtig. Mit geringster Aenderung der bestehenden Verhältnisse lässt sich dieser Forderung Genüge leisten, wenn man, was bis zu dem Auftreten des Hrn. Meyer (zuerst in dessen »Modernen Theorien«) fast immer geschehen ist, das Atomgewicht des Sauerstoffs gleich 16.000 setzt und diese Zahl als unveränderliche Norm betrachtet.

Für eine willkürlich festzustellende Zahl einen unganzen Werth wie 15.96 zu wählen, erscheint mir absurd, und derartiges ist niemals geschehen. Stas wird von HH. Meyer und Seubert mit Unrecht citirt, denn er hat in seinen Arbeiten stets O = 16 gerechnet, und zwar aus demselben Grunde, auf den ich wiederholt hinweise, weil er seine guten Zahlen nicht durch einen schlecht gekannten Factor entstellen wollte. Er hat nur einmal gelegentlich bemerkt, er sei »geneigt zu glauben«, das Verhältniss H : O sei nicht grösser als 1 : 15.96. Das ist alles, was er über diesen Punkt sagt; seine eigenen Bestimmungen des Verhältnisses $Ag : NH_4Cl$ geben aber H : O = 1 : 15.84. Auch der Widerstand von Berzelius gegen das Abrunden hat mit der Frage garnichts zu thun, da es sich nicht um eine experimentell bestimmte, sondern um eine willkürlich festzusetzende Zahl handelt.

[1]) Diese Berichte XXII, 1392.

Dass die Rechnungsweise der HHrn. Meyer und Seubert inzwischen vielfach angenommen wurde, ist nicht in Abrede zu stellen. Doch glaube ich bei aller Hochachtung vor denselben die Ursache dieses Umstandes darin suchen zu müssen, dass wir ersterem zeitlich die erste Veröffentlichung einer systematischen Neuberechnung der Atomgewichte verdanken. Dieses sehr erhebliche Verdienst ist dadurch anerkannt worden, dass man die Ergebnisse ihrer Rechnungen in der von ihnen für gut befundenen Form angenommen hat. Darin scheint mir aber keine Gewähr für die unbedingte Vorzüglichkeit dieser Form zu liegen, von der ich glaube bewiesen zu haben, dass sie an einem principiellen Mangel leidet. Nehme auch ich, wie HH. Meyer und Seubert wollen, diese mangelhafte Form einstweilen an, so werden zweifellos immer wieder Personen mit »kritischem Sinn« auftreten, die sich das nicht werden gefallen lassen wollen; hier hilft eben nichts, als eine Radicalkur.

Die übrigen Bemerkungen meiner Hrn. Gegner darf ich wohl in Kürze erledigen. Warum die gegenseitigen Verhältnisse der Atomgewichte und das periodische Gesetz bei $O = 16$ und $H = 1.003$ (ungefähr) weniger übersichtlich sein sollte, als bei $O = 15.96$ (ungefähr) und $H = 1$, ist mir ganz unverständlich, ebenso, warum man nicht als »Einheit« den Werth 16 feststellen soll, wenn andere Gründe dafür sprechen. Nach Hrn. Meyer und Seubert hätten die Elektriker für das Ohm nicht 106, sondern 100 wählen müssen. Auch geht mir jedes Gefühl dafür ab, dass in der Rechnung 32×1.0025 für Palmitinsäure eine Barbarei liegt, und ich muss das in dieser Beziehung in mich gesetzte Vertrauen leider gröblich täuschen [1]). Ebenso kann ich nicht einsehen, warum 15.96 : 1 handlicher sein soll als 16 : 1.0025, und muss darauf bestehen, dass das Beispiel der Meter- und Ohmbestimmung uns lehrt, dass ein Festhalten an der Wasserstoffeinheit in keiner Weise sachgemäss ist. Ebensowenig sachgemäss ist die willkürliche Wahl einer Bruchzahl für den Sauerstoff als Ausgangspunkt der Rechnung. Es bleibt also nur übrig, dass Hr. L. Meyer und Seubert ihre Abweichung von dem seit 60 Jahren geübten Brauch, $O = 16$ zu setzen, rückgängig machen.

Leipzig, im Juni 1889.

---

[1]) Setzt man $H = 1$, $O = 15.96$ und $C = 11.97$, so hat man bei der Berechnung der Zusammensetzung organischer Verbindungen mit einer ganzen und zwei Bruchzahlen zu thun. Setzt man dagegen $H = 1.003$, $O = 16.00$ und $C = 12.00$, so hat man zwei runde Zahlen und eine Bruchzahl. Das ist die mir vorgeworfene Barbarei.

327. Samuel C. Hooker und Wm. H. Greene: Ueber die Constitution der Lapachosäure und ihrer Derivate.

Vorläufige Mittheilung.

[Verlesen in der Sitzung der chemischen Section des Franklin-Instituts zu Philadelphia am 21. Mai 1889.]

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

Im Jahre 1857 beschrieb Aroudon [1]) unter dem Namen Taigusäure eine gelbfärbende Substanz, welche im Taiguholz von Paraguay vorkommt; 9 Jahre später beschrieb Stein [2]) als Greenhartin einen ähnlichen Körper, den er aus dem Greenhart von Surinam extrahirt hatte. 1879 bewies Paternò [3]) die Identität dieser Substanzen mit der Lapachosäure, welche Siewert aus dem Lapachobaume Südamerika's erhalten hatte. Endlich haben wir dieselbe Substanz vor Kurzem in einem südafrikanischen Holze, dem Bethabana, gefunden [4]).

Paternò [5]) hat in seiner schönen Arbeit, die er im Jahre 1882 in der Gazzetta veröffentlichte, der Lapachosäure die folgende, ihr mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit zukommende Constitutionsformel zugeschrieben:

$$C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\CH:CH.C_3H_7\\OH\end{cases}$$

Oxyamylennaphtochinon.

Die Resultate, aus denen diese Formel hauptsächlich abgeleitet wurde, sind die folgenden:

Die Lapachosäure liefert eine Reihe beständiger Salze, aber alle Versuche, die wahre Säuregruppe COOH zu ermitteln, schlugen fehl.

Bei der Destillation mit Zinkstaub wurden Naphtalin und Isobutylen gebildet.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure entstand Phtalsäure.

Durch reducirende Agentien wurde eine Hydrolapachosäure gewonnen, welche rasch Sauerstoff absorbirte und dabei wieder in Lapachosäure zurück verwandelt wurde.

Es wurde ein Monoacetylderivat erhalten.

Jodwasserstoffsäure und Phosphor lieferten einen flüssigen Kohlenwasserstoff, der für Amylnaphtalin angesehen wurde.

Im Verlaufe seiner Untersuchungen über diese Säure stellte Paternò mehrere Verbindungen dar, die er nur dadurch in zufrieden-

---

[1]) Compt. rend. 41, [1], 152.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 99.
[3]) Gazz. chim. Ital. 9, 506.
[4]) American. chem. Journ. 11, 267.
[5]) Gazz. chim. Ital. 12, 387—392.

stellender Weise erklären konnte, dass er annahm, es hätten je zwei Moleküle der Säure an der Bildung eines jeden Moleküls derselben Theil genommen. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Lapachosäure wird eine in schönen, rothen Nadeln krystallisirende Substanz gebildet, welche genau die gleiche procentische Zusammensetzung wie die Lapachosäure hat.

Dieser Verbindung, welche als Lapachon bekannt ist, wurde von Paternò die folgende Formel zugeschrieben:

$$\begin{matrix} H_9C_5 \\ HO \end{matrix}\!\!>\!C_{10}H_4\!<\!\begin{matrix} O\,.\,O \\ O\,.\,O \end{matrix}\!\!>\!C_{10}H_4\!<\!\begin{matrix} OH \\ C_5H_9 \end{matrix}$$

Lapachon ist unlöslich in kohlensauren Alkalien und löst sich in kaustischen Alkalien nur nach längerem Kochen. Nach Paternò scheidet es sich beim Abkühlen der alkalischen Lösung aus und wird auf Zusatz von Säuren fast vollständig und unverändert gefällt.

Als wir vor Kurzem mit dem Studium der färbenden Substanz des Bethabanaholzes beschäftigt waren, deren Identität mit der Lapachosäure wir später nachwiesen, erhielten wir eine orangerothe, chinonähnliche Substanz. Im Verlaufe unserer Versuche mit dieser Verbindung beobachteten wir eine Anzahl von Reactionen, welche, nachdem wir später die Verbindung als Lapachon identificirt hatten, nicht mit Paternò's Ansichten über dessen Constitution übereinstimmten.

Wir fanden, dass das Lapachon viele von den charakteristischen Eigenschaften der Chinone zeigt. Mit saurem schwefligsaurem Natron giebt es eine weisse krystallinische Verbindung, welche durch Säuren und Alkalien in die ursprüngliche Substanz zurückverwandelt wird. Es bildet mit grosser Leichtigkeit Verbindungen mit Hydroxylamin und mit Ammoniak und zeigt die Bamberger'sche Farbenreaction der Chinone.

Diese Reactionen sind offenbar nicht vereinbar mit der oben angeführten Formel und deuten auf die Wahrscheinlichkeit hin, dass dem Lapachon die Formel $C_{15}H_{14}O_3$ und nicht $C_{30}H_{28}O_6$ zukommt.

Eine Moleculargewichtsbestimmung des Lapachons nach der Raoult'schen Methode gab Zahlen, welche mit dieser Annahme übereinstimmen, und die beweisen, dass sich nur ein Molekül Lapachosäure an seiner Bildung betheiligt, wie sich aus folgenden Resultaten ergiebt:

Berechnet für Paternò's Formel: $C_{30}H_{28}O_6$	Berechnet für $C_{15}H_{14}O_3$	Gefunden
484	242	255

Es bleibt daher noch zu erklären, wie eine Substanz, die so stark saure Eigenschaften hat wie die Lapachosäure, welche sich mit Leichtigkeit in kohlensauren Alkalien löst, in eine indifferente Verbindung wie das Lapachon verwandelt werden und doch ihre procentische Zusammensetzung beibehalten kann.

Obgleich Paternò's Formel der Lapachosäure keineswegs für bewiesen gelten kann, so eignet sie sich doch gut zur Erklärung der Bildung des Lapachons, und auf diesem Wege wird ein bemerkenswerther indirecter Beweis für die wahrscheinliche Richtigkeit von Paternò's Ansichten in Beziehung auf die Lapachosäure erbracht.

Die Annahme erscheint statthaft, dass unter dem Einfluss starker Mineralsäuren (concentrirte Salpetersäure wirkt in der Kälte ähnlich wie concentrirte Schwefelsäure, wie Paternò gezeigt hat) Lapachosäure ein Molekül Wasser aufnimmt und so ein intermediäres Product entstehen lässt, welches sogleich von der Säure wieder zersetzt wird, indem es wiederum Wasser abspaltet, jedoch in anderem Sinne. Die Reactionen werden durch die folgenden Gleichungen wiedergegeben:

$$C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\CH:CH.C_3H_7\\OH\end{cases} + H_2O = C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\CH_2.CHOH.C_3H_7\\OH\end{cases}$$

Lapachosäure — Oxyhydrolapachosäure

$$= C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\CH_2.CH.C_3H_7\\O\end{cases} + H_2O$$

Lapachon.

Die Thatsache, dass bei der Oxydation von Lapachosäure Phtalsäure gebildet wird, scheint den Beweis zu liefern, dass alle Seitengruppen sich in ersterer in demselben Benzolkern befinden; mag daher die Lapachosäure ein Derivat des α- oder des β-Naphtochinons sein, so muss stets die Hydroxylgruppe sich in Orthostellung zur Amylenseitenkette befinden. Dies spricht für die Wahrscheinlichkeit eines Condensationsvorganges im obigen Sinne [1]).

Diese Ansicht über die Constitution des Lapachons, d. h. seine Auffassung als Naphtofurfuranderivat, stimmt vollständig mit all seinen Eigenschaften und Reactionen, soweit dieselben beobachtet worden sind, überein.

Ueberdies hat diese Auffassung eine directe Bestätigung erhalten durch die Resultate eines Versuches, welcher zu dem Zwecke angestellt wurde, womöglich eine Bestärkung unserer Ansichten zu erhalten.

Paternò constatirt, wie schon erwähnt wurde, dass das Lapachon in kaustischen Alkalien unlöslich ist, sich aber beim Erhitzen auflöst und sich aus der filtrirten Lösung beim Erkalten theilweise unverändert ausscheidet.

---

[1]) Es ist natürlich möglich, obgleich kaum wahrscheinlich, dass die Lapachosäure sich vom β-β-Naphtochinon ableitet, in welchem Falle die relative Stellung der Amylenkette und der Hydroxylgruppe die Parabeziehung sein würde.

Diese Beobachtung schien nicht in Uebereinstimmung mit unserer Ansicht über die Constitution des Lapachons zu stehen, und wir haben daher Paternò's Versuch sorgfältig wiederholt. Die Unlöslichkeit des Lapochons in Alkalicarbonaten und kaustischen Alkalien in der Kälte erklärt sich leicht aus der Constitution, welche wir demselben zuertheilt haben, und seine Löslichkeit beim Erhitzen wird am besten durch die Annahme erklärt, dass der Furfuranring durch die Einwirkung des Alkalis aufgespalten wird, dass sich unter Aufnahme von einem Molekül Wasser ein Salz der Verbindung:

$$C_{10}H_4\begin{cases}O_2\\CH_2.CHOH.C_3H_7\\OH\end{cases}$$

Oxyhydrolapachosäure

bildet, deren Entstehung als Zwischenproduct bei der Bildung des Lapachons wir vorher vorausgesetzt haben. Diese Erklärung erwies sich als ganz zufriedenstellend, denn beim Neutralisiren mit Essigsäure wurde ein rothes Oel erhalten, welches nach Verlauf von etwa einer Stunde zu einer gelben Krystallmasse erstarrte.

Die Analyse zeigte, dass der Körper die erwartete Zusammensetzung hatte:

	Ber. für $C_{15}H_{16}O_4$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69.23	68.96	69.18 pCt.
H	6.15	—	6.18 »

Das Baryumsalz krystallisirt mit einem Molekül Wasser in orangerothen Nadeln. Das Silbersalz krystallisirt gleichfalls mit einem Molekül Wasser in dunkel-rothbraunen Nadeln.

Das Bestreben der neuen Substanz, unter dem Einfluss verdünnter Mineralsäuren in Lapachon überzugehen, ist sehr gross; wenn man daher verdünnte Salzsäure zu ihrer Fällung anwendet, so erhält man entweder ein Gemisch von Lapachon mit der neuen Verbindung oder Lapachon allein.

Es ist uns bisher nicht gelungen, das Kaliumsalz der neuen Substanz in krystallisirter Form zu gewinnen, da aber das Baryumsalz, welches äusserst leicht krystallisirt, dem Lapachon gleicht, so ist es nicht unwahrscheinlich, dass das Kaliumsalz ein ähnliches Aussehen haben mag, was die Annahme Paternò's erklären würde, dass die beim Abkühlen vor dem Zusatz von Salzsäure sich abscheidenden Krystalle Lapachon seien. Es muss jedoch hinzugefügt werden, dass der Schmelzpunkt der Krystalle von Paternò fast identisch mit dem des Lapachons gefunden wurde.

Die Salze der neuen Verbindung lösen sich, wie man erwarten konnte, mit derselben intensiv rothen Farbe wie die der Lapachosäure. Die Oxyhydrolapachosäure schmilzt bei 125° und ist in den

meisten gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Man kann sie in verhältnissmässig grossen Krystallen erhalten, wenn man ihre alkoholische oder essigsaure Lösung freiwillig verdunsten lässt.

Bei der Einwirkung von Brom auf Lapachosäure in essigsaurer Lösung erhielt Paternò eine Verbindung, welche er als Monobromlapachosäure ansah, und der er die Formel

$$C_{10}H_4 \begin{cases} O_2 \\ CH:CH.C_3H_7 \\ OBr \end{cases}$$

beilegte.

Wenn man die Eigenschaften dieser Verbindung und die wahrscheinliche Constitution der Lapachosäure in Erwägung zieht, so würde sich ihre Bildung besser erklären lassen durch die Annahme, dass sich zuerst ein Additionsproduct bildet und dass dieses unter Abspaltung von Bromwasserstoff nicht Bromlapachosäure, sondern Bromlapachon entstehen lässt, also:

$$C_{10}H_4 \begin{cases} O_2 \\ CH:CH.C_3H_7 \\ OH \end{cases} + Br_2 = C_{10}H_4 \begin{cases} O_2 \\ CHBr.CHBr.C_3H_7 \\ OH \end{cases}$$

$$= C_{10}H_4 \begin{cases} O_2 \\ CHBr.CH.C_3H_7 \\ O\text{——} \end{cases} + HBr.$$

Wir sind augenblicklich damit beschäftigt, die Richtigkeit dieser Annahme zu prüfen, und haben schon einige wichtige Thatsachen beobachtet, welche geeignet scheinen, die Wahrheit unserer Ansichten zu beweisen.

Die Bildung einiger von den andern Verbindungen, welche Paternò erhalten hat, scheint sich auch besser in einer der obigen ähnlichen Weise erklären zu lassen als durch die Formeln, welche er ihnen beigelegt hat. Wir ziehen es aber vor, die Discussion über dieselben aufzuschieben, bis unsere Arbeit weiter vorgeschritten sein wird. Indessen möchten wir noch bemerken, dass wir zwar hoffen, dass weitere Versuche unsere gegenwärtigen Schlüsse rechtfertigen werden, dass wir dieselben jedoch nicht als nothwendig endgültige ansehen, und dass wir uns zu dieser vorläufigen Mittheilung nur veranlasst sahen, um uns die ungestörte Fortsetzung unserer Arbeit zu sichern, welche aus verschiedenen Gründen leider nicht mit der Schnelligkeit fortschreiten kann, welche wir wünschten.

Philadelphia, den 18. Mai 1889.

328. Alfred Schwicker: Beiträge zur Kenntniss der Sulfite und Thiosulfate.

(Vorgelegt in der k. ung. Akademie der Wissenschaften von Hrn. Prof. C. v. Than am 24. Juni 1889.)

[Eingegangen am 30. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Fasst man die schweflige Säure asymmetrisch (mit der Formel $H.\overset{VI}{S}O_2.OH$) constituirt auf, so besitzen die beiden Wasserstoffatome verschiedene Stellungen, und es sind — worauf schon A. Michaelis[1]) hinwies — isomere Doppelsalze möglich, mit Natrium und Kalium z. B. $KSO_2.ONa$ und $NaSO_2.OK$. Das erste Salz enthält das Kalium direct an Schwefel gebunden, das Natrium aber durch Vermittelung eines Sauerstoffatomes; im zweiten Salze umgekehrt.

Ausserdem erscheint es wahrscheinlich, dass diese Doppelsalze in isomere Thiosulfate überführt werden können. In einer vorläufigen Mittheilung[2]) deutete ich die Resultate meiner diesbezüglichen Versuche an, deren Fortsetzung und Erweiterung hiermit vorliegen.

Im Laufe meiner Untersuchungen publicirte A. Röhrig[3]) eine grössere Abhandlung über Sulfite, unter Anderem eine kurze Notiz und Analysen über Doppelsalze der Natriumkaliumsulfite, zugleich behält sich der Verfasser das Recht der Veröffentlichung weiterer etwaiger Resultate vor. Dies berücksichtigend, stand ich von genaueren Untersuchungen der von mir dargestellten Natriumkaliumsulfite ab und gebe auch nachfolgend nur zwei Analysen der beiden bei den ersten Versuchen erhaltenen Salze, welche Hrn. Röhrig's Angaben im Wesentlichen bestätigen.

I. Eine concentrirte Lösung von Kaliumhydrosulfit ($H.SO_3K$) wurde mit entsprechender Menge Natriumcarbonat gesättigt. Aus der Lösung schieden sich über Schwefelsäure im Exsiccator nach längerer Zeit gelbliche, harte Krystalle ab. Von der zwischen Filtrirpapier getrockneten Substanz gaben:

0.4728 g mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht 0.5378 g $NaKSO_4$[4]).

0.4980 g mit Königswasser oxydirt 0.6554 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $NaKSO_3 + 2H_2O$
$NaKO$	43.48	43.82 pCt.
SO_3	36.14	35.95 »
$2H_2O$	20.38 (diff.)	20.22 »
		100.00 pCt.

[1]) Graham-Otto, Lehrb. d. Chem. I, 635.

[2]) Math.-Naturwiss. Berichte aus Ungarn 6, 151—153.

[3]) Journ. für prakt. Chem. 37, 250.

[4]) Im geglühten Rückstand wurde das Sulfat bestimmt; es berechnen sich für $NaKSO_4$ 60.76 pCt. SO_4, gefunden wurden 60.67 pCt. Die Zusammensetzung des obigen Sulfites ist demnach: $NaKSO_3 + 2H_2O$.

II. Aus einer concentrirten Lösung von Natriumkaliumsulfit, erhalten durch genaues Neutralisiren von Natriumhydrosulfit (HSO_3Na) mit äquivalenter Menge Kaliumcarbonat, schieden sich über Schwefelsäure kleine, gelbliche, undeutliche Krystalle ab.

0.9074 g der trockenen Substanz gaben 0.8960 g $NaKSO_4$ [1]).
0.7708 g mit Bromwasser oxydirt 1.1340 g Baryumsulfat.
Hieraus ergiebt sich die Formel $NaKSO_3 + H_2O$.

	Gefunden	Berechnet
NaKO	48.74	48.76 pCt.
SO_2	40.41	40.00 »
H_2O	10.85 (diff.)	11.24 »
		100.00 pCt.

Bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Lösungen der Sulfite entsteht äthylsulfosaures Salz (Strecker's Reaction [2])). Da es sehr wahrscheinlich ist, dass in der Aethylsulfosäure der Schwefel das Aethyl direct gebunden enthält, $C_2H_5.SO_2.OH$, lässt es sich annehmen, dass das durch Aethyl substituirte Metall dieselbe Stellung einnahm. Somit stand zu erwarten — die asymmetrische Constitution der Natriumkaliumsulfite vorausgesetzt —, dass das Aethyl in dem einen Salze nur Natrium, im anderen aber nur Kalium ersetzen und daher die Reactionsproducte hier äthylsulfosaures Natrium, dort äthylsulfosaures Kalium sein würden:

$$Na.SO_2OK + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.OK + NaJ,$$
$$K.SO_2ONa + C_2H_5J = C_2H_5.SO_2.ONa + KJ.$$

Das Aethyljodid wirkt in geschlossenen Röhren bei 140° C. glatt auf Sulfitlösungen. Eine durch die Temperatur und den Druck veranlasste moleculare Umlagerung — womit man die Entstehung der sulfonsauren Salze bei der Strecker'schen Reaction zu erklären suchte — ist nicht sehr wahrscheinlich, denn es wandelt Aethyljodid eine Sulfitlösung bei gewöhnlicher Temperatur nach längerer Zeit vollständig in äthylsulfosaures Salz um. Einfache Substitution ist also wahrscheinlicher.

Nach mehrstündigem Erhitzen wurde der Inhalt der Röhren zur Trockniss eingedampft und aus dem Rückstand mit heissem, starkem Alkohol Doppelverbindungen der äthylsulfonsauren Salze mit Jodiden [3]) ausgezogen und diese durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt.

I. $NaKSO_3 + 2H_2O$, erhalten aus Kaliumhydrosulfit durch Neutralisiren mit entsprechender Menge Natriumcarbonat, mit Aethyljodid in bezeichneter

---

[1]) Als solches durch eine Bestimmung des SO_4 identificirt.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 148, 90.
[3]) Bender, Ann. Chem. Pharm. 148, 98.

Weise behandelt, ergab aus heissem Alkohol wiederholt umkrystallisirt ein weisses, in Nadeln krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $4C_2H_5SO_2OK, NaJ$.

Bei der Analyse gaben:

I. 0.2172 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht 0.1194 g Sulfat [1]).

II. 0.2626 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht 0.1440 g Sulfat.

I. 0.2706 g Substanz mit Silbernitrat gaben 0.0864 g Jodsilber.

II. 0.8956 g Substanz mit Silbernitrat gaben 0.2904 g »

	Gefunden I.	II.	Berechnet
$Na, 2K_2$	23.75	23.74	24.12 pCt.
J	17.26	17.51	17.11 »

II. $KNaSO_3 + H_2O$, durch Neutralisation von Natriumhydrosulfit mit Kaliumcarbonat, wurde mit Aethyljodid erhitzt, es resultirte ein weisses, glänzendes Salz, dessen Zusammensetzung: $4C_2H_5.SO_2ONa + KJ$ gefunden wurde.

I. 0.6162 g Substanz gaben 0.3318 g Sulfat [2]).

II. 0.5770 » » » 0.3106 » »

III. 0.1190 » » » 0.0666 » »

0.2706 » » » 0.0914 » Jodsilber.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
$K, 2Na_2$	19.01	19.01	18.90	18.87 pCt.
J	18.26	—	—	18.29 »

Die erhaltenen Werthe sind nur annähernde. Bei der bekannten schwierigen Reindarstellung der auf diesem Wege erhaltenen sulfonsauren Salze ist es nicht anders möglich. Auch trübten Nebenreactionen (Umsetzung der gebildeten Jodide mit den äthylsulfosauren Salzen) die Resultate einigermaassen. Als unumstösslicher Beweis kann die angeführte Reaction nicht gelten, doch ist aus ihr das Streben des Aethyls, in den Sulfiten immer nur an einer bestimmten Stelle ein Metall zu substituiren, klar ersichtlich.

Doppelsalze der Natriumkaliumsulfite mit sauren Sulfiten.

Natriumsulfit giebt mit saurem Natriumsulfit keine Doppelverbindung, ebensowenig Kaliumsulfit mit Kaliumhydrosulfit. Aus den Lösungen krystallisiren wieder Natriumsulfit resp. Kaliumhydrosulfit aus.

Mischt man aber im Verhältniss der Moleculargewichte Lösungen von Natriumkaliumsulfit (I oder II) mit Natriumhydrosulfit, oder sättigt eine Natriumhydrosulfitlösung (2 Moleculargewichte) mit unge-

[1]) Dieser Rückstand war einer Analyse zufolge $2K_2SO_4 + \frac{1}{2}Na_2SO_4$.

[2]) Es erwies sich in diesem Falle als $2Na_2SO_4 + \frac{1}{2}K_2SO_4$.

nügender Menge (½ Moleculargewicht) Kaliumcarbonat, so scheiden sich aus den entsprechend eingeengten Lösungen nach dem Erkalten (bei den nicht erhitzten nach einiger Zeit) wohlgebildete, grosse, ineinander verwachsene weisse Krystalltafeln ab. Die trockene Substanz hat die Zusammensetzung $HKNa_2(SO_3)_2 + 4H_2O$ nach folgenden Daten der Analyse:

I. 1.2412 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 0.8932 g Sulfat [1]).

II. 1.9240 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 1.3672 g Sulfat.

III. 1.6190 g Substanz mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 1.1620 g Sulfat.

I. 0.4404 g Substanz mit Bromwasser oxydirt gaben 0.6414 g Baryumsulfat.
II. 0.6456 » » » » » » 0.9410 » »
III. 0.4800 » » » » » » 0.7478 » »

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
Na_2, K	26.71	26.37	26.64	26.73 pCt.
SO_3	50.02	50.05	50.62	50.50 »

Dieses Doppelsalz ist beständig, erst nach längerem Stehen dunstet schweflige Säure ab; in geschlossenen Gefässen aufbewahrt wird es nach längerer Zeit feucht, und beim Oeffnen ist ein starker Geruch nach schwefliger Säure bemerkbar. Beim Erhitzen und Glühen giebt es schweflige Säure ab, verhält sich also wie die schwefligsauren Salze. Es ist in Wasser leicht löslich, die Lösung reagirt sauer und verbindet sich im concentrirten Zustande unter Wärmeentwickelung mit Aceton, was auf das Vorhandensein eines sauren Sulfites (oder vielleicht Pyrosulfites) deutet.

Salze von derselben Zusammensetzung wie das oben besprochene entstehen, wenn man Natriumsulfitlösung mit einer Lösung von Kaliumhydrosulfit zum Krystallisiren bringt oder durch die heissen concentrirten Lösungen der beiden Natriumkaliumsulfite Schwefeldioxyd leitet, bis dessen Geruch wahrnehmbar wird. Nach dem Erkalten der Lösungen scheidet sich das Salz aus. — Diese Salze scheinen mit dem schon beschriebenen identisch zu sein, so ist z. B. die Löslichkeit in Wasser bei allen annähernd gleich, bei 15° C. ungefähr 69.0 Gewichtstheile für 100 Gewichtstheile Wasser. Doch zeigten sich auch Abweichungen (z. B. in der Krystallgestalt), welche noch eingehenderes Studium erfordern.

Aus einer concentrirten Mischung von Natriumkaliumsulfitlösungen mit äquivalenten Mengen Kaliumhydrosulfit krystallisiren über Schwefelsäure nach einigen Tagen glänzende, wasserhelle Prismen,

[1]) Dieses war $Na_2SO_4 + \frac{1}{2}K_2SO_4$, worin 62.87 pCt. SO_4 sich berechnen; wiederholte Bestimmungen ergaben 62.61—63.00 pCt. SO_4.

deren Zusammensetzung $HNaK_2(SO_3)_2 + 3H_2O$ ist und welche ihrem Verhalten nach den obigen Salzen gleichen.

I. 0.8280 g Substanz gaben 0.6430 g $K_2SO_4 + {}^1/_2Na_2SO_4$.
II. 0.8580 » » » 0.6680 » » »
0.4380 » » » 0.6600 » Baryumsulfat.

	Gefunden I.	II.	Berechnet
K_2, Na	32.01	32.08	31.96 pCt.
SO_3	50.68	—	50.63 »

Natriumammoniumsulfit. Beim Einleiten von Ammoniakgas in eine concentrirte Lösung von Natriumhydrosulfit scheiden sich bald kleine, farblose Krystalle in grosser Menge ab; nach dem Umkrystallisiren erhält man sie in grösseren Tafeln. Ihre Zusammensetzung ist $H(NH_4)Na_2(SO_3)_2 + 4H_2O$.

Von der Substanz gaben:

I. 1.3164 g mit Schwefelsäure 0.6310 g Natriumsulfat.
II. 1.2790 » » » 0.6060 » »
III. 1.2620 » » » 0.6014 » »
1.0450 » » Bromwasser oxydirt 1.6398 g Baryumsulfat.
1.0840 » in Chlorid umgewandelt, mit Platinchlorid 0.3670 g Platin = 0.0681 g Ammonium.

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
Na	15.51	15.33	15.41	15.58 pCt.
NH_4	6.24	—	—	6.07 »
SO_3	53.87	—	—	53.87 »

Dieses Salz ist beständig, verliert erst nach längerem Stehen Ammoniak und schweflige Säure. Im Luftbade bis 130° C. erhitzt gehen Ammoniak, Wasser und schweflige Säure ab, als Rückstand bleibt Na_2SO_3. Es berechnet sich hierfür ein Gewichtsverlust von 57.57 pCt., gefunden wurden 57.40 und 57.62 pCt.

In 100 Gewichtstheilen Wasser lösen sich bei 15° C. 48.5 Gewichtstheile; bei 12.4° C. 42.3 Gewichtstheile des Salzes. Die Lösungen reagiren sauer. — Dieses Salz scheint mit dem von Marignac [1]) beschriebenen identisch zu sein.

Es entsteht auch bei ungenügender Sättigung einer concentrirten sauren Ammoniumsulfitlösung mit Natriumcarbonat; mit dieser Darstellungsweise erhielt neuestens Tauber [2]) ein Doppelsalz, dessen Zusammensetzung er durch die Formel $2Na_2SO_3 + (NH_4)_2S_2O_5 + 10H_2O$ wiedergiebt.

Die hier beschriebenen sauren Doppelsalze können auch als Pyrosulfite aufgefasst werden, indem man ihre Formeln verdoppelt.

---

[1]) Jahresber. d. Chem. 1857, 118.
[2]) Jahrb. für chem. Techn. 1888, 444.

Es wären dann 1) $2Na_2SO_3 + K_2S_2O_5 + 9H_2O$, 2) $2K_2SO_3 + Na_2S_2O_5 + 7H_2O$ und 3) $2Na_2SO_3 + (NH_4)_2S_2O_5 + 9H_2O$. Diesbezüglich will ich Versuche anstellen.

Natriumkaliumthiosulfate.

A. Das unter I angeführte Natriumkaliumsulfit wurde in Thiosulfat überführt, und zwar auf folgende Weise: Zur Sulfitlösung fügte man bis zur dauernden gelblichen Färbung eine frisch bereitete concentrirte Lösung von Ammoniumpentasulfit. Nach dem Fortkochen des Ammoniaks wurde die Lösung von der sich abscheidenden kleinen Menge Schwefel abfiltrirt und auf dem Wasserbade entsprechend eingeengt. Dieses Verfahren erwies sich zweckmässiger, als das des Kochens mit Schwefel, wo, wie ich mich überzeugte, stets ein Theil des Sulfites unverändert bleibt.

In der Thiosulfatlösung schossen nach einigen Tagen grössere, tafelförmige, wasserhelle Krystalle an. Sie besassen die Zusammensetzung $NaKS_2O_3 + 2H_2O$.

1.4660 g mit Schwefelsäure eingedampft und geglüht gaben 0.4290 g $NaKSO_4$.

0.9800 g mit Bromwasser oxydirt gaben 2.1800 g Baryumsulfat.

1.4660 g vorsichtig erhitzt verloren 0.2500 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
Na, K	29.26	29.52 pCt.
S_2O_3	53.34	53.33 »
$2H_2O$	17.05	17.13 »

Dieses Natriumkaliumthiosulfat ist in Wasser sehr leicht löslich (100 Gewichtstheile lösen bei 15° C. 213.7 Gewichtstheile des Salzes), es besitzt das specifische Gewicht 1.970 (in Toluol und Benzin bei 15° C. bestimmt), sein Schmelzpunkt liegt bei ungefähr 57° C.

Um über die Constitution dieser Verbindung Aufschluss zu erhalten, wurde das Verfahren von H. Bunte[1]) benutzt. Aethylbromür (1 Moleculargewicht) wurde mit einer wässrigen Lösung des Natriumkaliumthiosulfates (1 Moleculargewicht) einige Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Der beim Eindampfen erhaltene Rückstand, mit siedendem Alkohol ausgezogen, lieferte nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissen Alkohol: Kaliumäthylthiosulfat, $KC_2H_5S_2O_3$, ein weisses, seidegläuzendes Salz. Hiervon gaben:

I. 0.3800 g mit Schwefelsäure nach dem Glühen 0.1826 g Kaliumsulfat[2])
II. 0.3876 g » » » » » 0.1854 g »

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
K	21.52	21.44	21.66 pCt.

[1]) Diese Berichte VII, 646.
[2]) Als solches durch Analysen identificirt.

Das Aethyl substituirte in diesem Natriumkaliumthiosulfat das an den zweiwerthigen Schwefel gebundene Natrium; es lässt sich die Constitution durch die Formel: $SO_2<^{OK}_{SNa} + 2H_2O$ wiedergeben.

B. Das unter II beschriebene Natriumkaliumsulfit wurde nach oben bezeichneter Weise in Thiosulfat verwandelt. Die Lösung schied nach einiger Zeit kleine tafelförmige, farblose Krystalle aus. Dieses Salz besitzt die gleiche Zusammensetzung $NaKS_2O_3 + 2H_2O$, ist aber mit dem vorhergehenden isomer.

I. 0.7454 g der Substanz gaben 0.5616 g $NaKSO_4$.
II. 1.1144 g » » » 0.8324 g $NaKSO_4$.
I. 0.7540 g » » » mit Brom oxyd. 1.6600 g Baryumsulfat.
II. 0.7330 g » mit Silbernitratlösung gekocht 0.1080 g Schwefelsilber.
1.3270 g verloren beim vorsichtigen Erhitzen 0.2300 g Wasser.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Na, K	29.58	29.31	29.52 pCt.
S_2O_3	52.90	53.78	53.33 »
$2H_2O$	17.33	—	17.13 »

100 Gewichtstheile Wasser lösen bei 15° C. 205.3 Gewichtstheile des Salzes.

Das specifische Gewicht ist 1.930 (bei 15° C.), der Schmelzpunkt liegt bei ca. 62° C.

Die wässrige Lösung, mit Aethylbromür erhitzt und dann in bekannter Weise behandelt, ergab Natriumäthylthiosulfat $NaC_2H_5S_2O_3$. Das Aethyl substituirte hier nur das an den Schwefel (S^{II}) gebundene Kalium.

I. 0.1686 g gaben 0.0700 g Natriumsulfat.
II. 0.7698 g » 0.3358 g »
III. 0.8762 g » 0.3822 g »

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	
Na	13.86	14.12	14.12	14.02 pCt.

Die Constitutionsformel dieses Thiosulfates ist demnach

$$SO_2<^{O\ .\ Na}_{S\ .\ K} + 2H_2O.$$

Beiläufig erwähne ich, dass das Natriumäthylthiosulfat aus wässerigem Alkohol mitunter in langen, dünnen, klaren Nadeln krystallisirt. Diese scheinen ein Molekül Krystallwasser zu enthalten, trüben sich aber rasch und zerfallen in ein weisses Pulver.

0.6260 g der frisch dargestellten trocknen Substanz gaben 0.2498 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_5NaS_2O_3 + H_2O$
Na	12.92	12.70 pCt.

Mit Jod geben diese Natriumkaliumthiosulfate tetrathionsaures Salz, beide aber tetrathionsaures Kalium, wohingegen doch aus dem Salze K. S. SO_3Na Natriumtetrathionat zu gewärtigen ist. Dieses abweichende Verhalten erklärt sich dahin, dass das aus diesem Salze bei der Einwirkung von Jod als Jodid austretende Kalium gleichzeitig auf das entstandene tetrathionsaure Natrium substituirend wirkt und sonach immer nur das beständigere und schwerer lösliche Kaliumtetrathionat entsteht. Dies bestätigt auch der Versuch: fügt man zu einer Lösung von Natriumthiosulfat, in welcher eine genügende Menge Jodkalium gelöst ist, Jod, so bildet sich nur Kaliumtetrathionat.

Analog verhält es sich bei der Umsetzung der Natriumkaliumthiosulfate mit Silbernitrat. Die Lösungen beider Salze in molecularen Verhältnissen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung vermischt scheiden plötzlich oder nach einigen Augenblicken perlglänzende Schuppen in grosser Menge ab, welche sich in Wasser sehr schwer, hingegen in heisser Ammoniakflüssigkeit leicht lösen und beim Erkalten dieser Lösung in grösseren Blättchen sich wieder abscheiden. Die Zusammensetzung dieses Salzes ist: $KAgS_2O_3 + NH_3$. Von dem trockenen Salz gaben:

I. 0.6838 g mit concentrirter Salpetersäure oxydirt und mit Salzsäure gefällt 0.3570 g Chlorsilber.

II. 2.1140 g in Ammoniaklösung mit Schwefelwasserstoff gefällt 0.9520 g Schwefelsilber.

I. 2.1140 g nach Entfernung des Silbers mit Bromwasser oxydirt, eingedampft und geglüht, 0.6736 g Kaliumsulfat

II. 1.7142 g, ebenso, 0.5428 g Kaliumsulfat.

0.8778 g oxydirt, nach Entfernung des Silbers und der Salpetersäure mit Baryumchlorid gefällt, 1.4694 g Baryumsulfat.

1.3540 g verloren bei 100° C. 0.0860 g Ammoniak.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Ag	39.28	39.21	39.13 pCt.
K	13.96	14.18	14.13 »
S_2O_3	40.25	—	40.57 »
NH_3	6.29	—	6.17 »
			100.00 pCt.

Dieses Kaliumsilberthiosulfat-Ammoniak ist bei gewöhnlicher Temperatur beständig, zersetzt sich aber in der Hitze unter Bräunung und Ammoniakverlust; beim Glühen entweichen auch Schwefligsäure und Schwefel. Bei 100° C. verliert es nur Ammoniak, als Rückstand bleibt ein graues Pulver. Es löst sich sehr schwer in Wasser und zersetzt sich die wässerige Lösung rasch unter Abscheidung von Schwefelsilber. Dieselbe Verbindung entsteht auch beim Zusammen-

bringen von Kaliumthiosulfatlösung mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung.

Mischt man eine Lösung von Natriumthiosulfat mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so bleibt die Flüssigkeit klar, fügt man jedoch Chlorkalium oder Kaliumnitratlösungen hinzu, so scheiden sich sofort die perlglänzenden Blättchen des Kaliumsilberthiosulfat-Ammoniaks ab. Es erklärt sich aus dieser Reaction wieder das oben erwähnte, nicht erwartete gleiche Verhalten der isomeren Natriumkaliumthiosulfate. —

Ein Natriumsilberthiosulfat, $NaAgS_2O_3 + H_2O$, beschrieb Lenz[1]) als ein in Wasser schwer lösliches graues krystallinisches, sehr unbeständiges Pulver, welches er beim Eintröpfeln von Silbernitratlösung in eine Lösung von Natriumthiosulfat als Niederschlag erhielt. Die Verbindung kann in einer beständigeren, schön krystallisirten Form erhalten werden, wenn man moleculare Mengen der Lösungen von Natriumthiosulfat und ammoniakalischem Silbernitrat mischt und die klare Flüssigkeit über Schwefelsäure stellt. Mit der allmählichen Absorption des Ammoniaks scheiden sich aus der Lösung wohlgebildete, wasserklare monokline Tafeln aus. Diese besitzen grosses Lichtbrechungsvermögen und können mitunter mit der Fläche von 1 qcm erhalten werden.

Das auf diesem Wege erhaltene Natriumsilberthiosulfat ist beständig, erst nach längerem Liegen bräunen sich die klaren Krystalle und werden undurchsichtig; beim Erhitzen sogleich. Wasser löst es sehr schwierig und ist die Lösung zersetzlich; Ammoniakflüssigkeit löst es schon in der Kälte sehr reichlich. — Bei 100° C. verliert das Salz nur Wasser und zurück bleibt ein graues krystallinisches Pulver.

I. 1.1100 g in Ammoniak gelöst mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0.5250 g Schwefelsilber.

II. 0.8666 g in Ammoniak gelöst mit Schwefelwasserstoff gefällt, gaben 0.4740 g Schwefelsilber.

I. 1.5230 g verloren bei 100° C. 0.1080 Wasser.

II. 1.5838 g verloren bei 100° C. 0.1104 Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $NaAgS_2O_3 + H_2O$
Ag	41.37	41.16	41.37 pCt.
H_2O	7.08	6.97	6.89 »

Aus der ammoniakalischen Lösung des Natriumsilberthiosulfates fällt Alkohol eine weisse flockige Verbindung, aus welcher beim Trocknen viel Ammoniak entweicht, sie scheint $AgNaS_2O_3 + NH_3$ zu sein. Die Analysen gaben keine constanten Werthe.

Aus dem hier Mitgetheilten geht die Wahrscheinlichkeit einer asymmetrischen Constitution der Sulfite, sowie auch der Thiosulfate

[1]) Ann. Chem. Pharm. 40, 94.

hervor. Die Existenz isomerer Natriumkaliumthiosulfate berechtigt die Thiosulfate mit den Sulfaten zu vergleichen, in welchen ein (extraradicales) Sauerstoffatom durch zweiwerthigen Schwefel ersetzt ist [1]).

Noch bemerke ich, dass Hr. Dr. Alexander Schmidt, Privatdocent an der Universität, die krystallographischen Untersuchungen der oben beschriebenen Salze gütigst übernahm und dieselben demnächst veröffentlichen wird.

Meinem verehrten Lehrer, Hrn. Prof. C. v. Than, spreche ich für seine freundlichen Unterstützungen hiermit meinen besten Dank aus.

Aus dem Universitäts-Laboratorium des Prof. v. Than in Budapest.

---

329. Carl Hell und M. Rothberg: Ueber eine neue Bildungsweise der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure.

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

Schon im Jahre 1885 hatte der Eine von uns in Gemeinschaft mit L. Chasanowitsch Versuche über die Einwirkung des Cyankaliums auf Isobutylenbromid unternommen, um auf diese Weise zur Synthese der unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure zu gelangen, welche damals nur von Pinner[2]) aus dem durch Oxydation der Mesitylsäure mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung neben Dimethylmalonaminsäure entstehenden Dimethylsuccinimid beim Verseifen mit Kalilauge erhalten worden war. Es glückte uns in der That, eine kleine Menge einer gegen 134° schmelzenden Säure zu erhalten, welche allem Anschein nach die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure war. Diese Versuche blieben jedoch damals unveröffentlicht, da die Menge der erhaltenen Krystalle zu unbedeutend war, um ausser dem Schmelzpunkt auch noch andere für die Zusammensetzung derselben nothwendige Anhaltspunkte zu gewinnen. Der Weggang des Hrn. Chasanowitsch aus dem hiesigen Laboratorium hat eine Wiederholung dieser Versuche in grösserem Massestabe verhindert. Inzwischen wurde die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure von Leuckart[3]) und später von Barnstein[4]) aus dem durch Einwirkung

---

[1]) Bunte, a. a. O., 648.
[2]) Diese Berichte XV, 583.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2350.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 242, 126.

von α-Bromisobuttersäureester auf Natriummalonsäureester entstehenden Isobutenyltricarbonsäureester synthetisch dargestellt und fast zu gleicher Zeit zeigten Levy und Engländer[1]), dass die aus dem Copaivabalsamöl gewonnene Dimethylbernsteinsäure identisch mit der nach dem Verfahren von Leuckart und Barnstein erhaltenen sei.

Ausser diesen sich unzweifelhaft auf die unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure beziehenden Angaben finden sich noch einige andere in der Literatur vor, welche gleichfalls die Bildung dieser Dimethylbernsteinsäure zum Gegenstand haben. So will Tate[2]) durch Einwirkung von α-bromisobuttersaurem Aethyl auf Natracetessigester eine bei 74° schmelzende und beim Erhitzen in ein Anhydrid vom Schmelzpunkt 56° übergehende Säure erhalten haben, welche von ihm als unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure angesprochen wird. Ferner hat Grosser[3]) durch Behandeln des Corianderöls mit sehr verdünnter Permanganatlösung eine gummiartige erst nach langem Stehen über Schwefelsäure Spuren von Krystallisation zeigende Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_4$ erhalten, welche von demselben für Dimethylbernsteinsäure gehalten wird.

Nachdem wir in neuerer Zeit aus noch andern Gründen grössere Mengen von Isobutylen und dessen Bromid dargestellt hatten, sind wir auf die früheren Versuche zurückgekommen und haben uns namentlich auch darum bemüht, die ungemein geringe Ausbeute an dem erwarteten Nitril durch Modification des gewöhnlichen Verfahrens bei der Einwirkung des Cyankaliums auf das Isobutylenbromid zu einer besseren zu gestalten.

Zur Darstellung des Isobutylens bedienten wir uns des Verfahrens von Lermontoff[4]). Je 200 g Isobutylalkohol und gewöhnliche englische Schwefelsäure, welche noch mit dem fünften Theil ihres Gewichts Wasser versetzt wurde, wurden in einem geräumigen Kolben mit trockenem Quarzsand oder zerstossenem Glas gemischt und vorsichtig erhitzt, so lange noch eine Entwicklung von Isobutylen stattfand. Zu dem Rückstand im Kolben kann man aufs neue eine gleich grosse Menge des Isobutylalkohol- und Schwefelsäuregemisches hinzusetzen. Doch ist die Ausbeute an Isobutylen schon nicht mehr so ergiebig, als wenn die Mischung von Schwefelsäure und Isobutylalkohol mit frischem Sand erhitzt wird, und beim dritten und vierten Male ist die Menge des sich entwickelnden Isobutylens so gering, dass schon aus praktischen Gründen die Anwendung von frischem Sande nicht umgangen werden kann.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 242, 189.
[2]) Inaugural-Dissertation, Würzburg 1880.
[3]) Diese Berichte XIV, 2501.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 196, 107.

Auch die Art des Erhitzens ist für die Ausbeute an Isobutylen maassgebend. Nach unsern Beobachtungen entsteht dasselbe am reichlichsten, wenn man das Isobutylalkohol- und Schwefelsäuregemisch einige Zeit mit dem Sande zusammenstehen lässt, so dass es von demselben möglichst vollständig aufgesogen werden kann, und dann mit kleiner Flamme gelinde erhitzt. Steigert man schon anfangs die Temperatur zu stark, so wird die Ausbeute an Isobutylen viel geringer, und in die Vorlage destillirt viel unverändert gebliebener Isobutylalkohol und dessen Aether über.

Das entwickelte Isobutylen wurde zunächst durch einen Kühler mit tubulirter Vorlage geleitet, in welcher sich die weniger flüchtigen Producte, Wasser, Polymere des Isobutylens, Isobutylalkohol, Isobutyläther und, worauf wir hier besonders aufmerksam machen wollen, eine nicht unbedeutende Menge von Aceton verdichteten; das Isobutylengas passirte hierauf zwei mit Natronlauge gefüllte Waschflaschen, um die noch beigemengte schweflige Säure zurückzuhalten, und wurde hierauf durch mehrere aus einem System von Kugeln bestehende und mit Brom gefüllte Absorptionsapparate hindurchgeführt, um daselbst in Isobutylenbromid übergeführt zu werden. Um den Rest des etwa unabsorbirt hindurchgehenden Isobutylens nicht verloren gehen zu lassen, und um sich und die Umgebung vor den mitgerissenen Bromdämpfen zu schützen, wurde das entweichende Gas in einer als Gasometer dienenden grossen Glasflasche aufgefangen, worin es durch längere Berührung mit überschüssigem Brom vollends in das Bromid verwandelt werden konnte.

Das durch Verbindung mit dem Brom entstandene Isobutylenbromid wird mit etwas Natronlauge gewaschen und dann im Wasserdampfstrom destillirt und das übergegangene farblose schwere Oel nach dem Trocknen über Chlorcalcium rectificirt. Es ging hierbei grösstentheils zwischen 147—150° über und verhielt sich auch in seinen sonstigen Eigenschaften den über das Isobutylenbromid vorhandenen Angaben entsprechend.

Um zunächst über den Einfluss der Temperatur bei der Umwandlung in das Isobutylencyanid Aufschluss zu erhalten, wurden durch Auflösen von käuflichen 96—98 procentigem Cyankalium in einem Gemisch von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. blausäurehaltigem Wasser und Zusatz der berechneten Menge von Isobutylenbromid zwei Portionen hergestellt, von welchen jede ungefähr 200g Isobutylenbromid enthielt. Die eine wurde sogleich im Wasserbad am Rückflusskühler erwärmt, die andere dagegen nur bei Zimmertemperatur unter häufigem Umschütteln stehen gelassen. Schon nach 2 bis 3stündigem Erwärmen fing die erste Portion an sich zu bräunen, und nach anderthalb Tagen war das Gemisch ganz dunkelbraun geworden; gleichzeitig hatte sich eine beträchtliche Menge von Bromkalium ausgeschieden,

so dass an einer reichlichen Umsetzung des Bromids mit dem Cyankalium nicht zu zweifeln war. Die dunkelbraune Lösung wurde daher von dem ausgeschiedenen Bromkalium abgesaugt, der Alkohol auf dem Wasserbade schliesslich durch Erhitzen auf 140° abdestillirt, wobei noch kleine Mengen von unverändertem Bromid übergingen. Da ein mit einem Theil der dickflüssigen braunen Masse ausgeführter Versuch durch Erhitzen im Oelbad oder durch Ausschütteln mit Aether das Nitril zu isoliren, misslang, — unter starkem Schäumen tritt Zersetzung ein —, so wurde das übrige mit alkoholischem Kali so lange gekocht bis keine stärkere Ammoniakentwicklung mehr zu bemerken war, was nach etwa 10—12 Stunden der Fall war. Nach der Entfernung des Alkohols wurde der Rückstand mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Letzterer hinterliess beim Verdunsten eine kleine Menge einer krystallinischen Säure, die nach dem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 134° besass. Die Menge derselben war jedoch so gering, dass sie nicht einmal zur Darstellung eines Silbersalzes genügte. Obgleich somit in diesem Falle fast die ganze Menge von 200 g Isobutylenbromid mit dem Cyankalium sich umgesetzt hatte, war doch nur äusserst wenig Isobutylencyanid entstanden.

Die der Zimmertemperatur ausgesetzte Mischung des Isobutylenbromids mit der alkoholisch-wässerigen Cyankaliumlösung fing erst in einigen Tagen sich zu bräunen an. Nach Verlauf von zwei Wochen war gleichfalls eine reichliche Ausscheidung von Bromkalium zu bemerken, und die Masse hatte eine braune wenn auch nicht so dunkle Farbe wie bei der erhitzten Portion angenommen. Nach dem Absaugen des abgeschiedenen Bromkaliums und Beseitigung des Alkohols durch schliessliches Erhitzen bis auf 140° wurde das Ganze mit Wasser verdünnt und mit Aether ausgeschüttelt und der Aetherauszug mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine stark nach Blausäure riechende Flüssigkeit, die der fractionirten Destillation unterworfen, eine nicht unbeträchtliche Menge eines zwischen 218—220° übergehenden farblosen Oels ergab, welches seinem ganzen Verhalten nach aus dem Isobutylencyanid oder unsymmetrischen Dimethylsuccinonitril $(CH_3)_2.C\begin{matrix}CN\\CH_2.CN\end{matrix}$ bestand.

Es ist eine wasserhelle Flüssigkeit von einem an die Nitrile erinnernden Geruch, löst sich ziemlich reichlich in Wasser und ist specifisch leichter als dasselbe. Beim Erhitzen mit starker Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 150° wird es in Salmiak und unsymmetrische Dimethylbernsteinsäure verwandelt, die sich der Lösung durch Aether entziehen lässt und beim Verdunsten des Aethers zunächst als dickes Oel hinterbleibt, das sich jedoch im Laufe von 24 Stunden in eine

compacte Krystallmasse verwandelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig Wasser schmolz die gewonnene Säure zwischen 137 und 138° und zeigte somit fast genau den Schmelzpunkt, wie er von Pinner, Leuckart, Barnstein für die auf anderem Wege gewonnene Dimethylbernsteinsäure angegeben wird.

Die Elementaranalyse lieferte folgendes Resultat:

0.3750 g Substanz gaben 0.6690 g Kohlensäure und 0.2394 g Wasser, entsprechend 48.95 pCt. Kohlenstoff, 7.13 pCt. Wasserstoff, während die Formel $C_6H_{10}O_4$ 49.32 pCt. Kohlenstoff, 6.85 pCt. Wasserstoff verlangt.

Das als weisser Niederschlag sich ausscheidende Silbersalz hinterliess beim Glühen 59.97 pCt., statt 60.00 pCt. Silber.

Beim Erhitzen spaltet die Säure leicht Wasser ab und geht in ein Anhydrid über, das, wenn das Erhitzen zwischen zwei Uhrgläsern vorgenommen wird, als ölige allmählich erstarrende Tropfen an dem oberen Uhrglas sich verdichtet. Genauere Beobachtungen über die Temperatur, bei welcher die Wasserabspaltung stattfindet, ergaben, dass das Auftreten von Wassertröpfchen gleich nach dem Schmelzen der Säure wahrgenommen werden kann, und dass zwischen 165—170° der grösste Theil des Anhydrids gebildet ist.

Weitere Versuche mit der Dimethylbernsteinsäure anzustellen, haben wir unterlassen, da ihre wichtigeren Salze und sonstigen Derivate schon ziemlich vollständig untersucht worden sind und wir befürchten mussten, in das Arbeitsgebiet Anderer einzugreifen.

Die von uns gemachten Beobachtungen genügen jedoch einerseits vollständig, um die Identität der aus dem Isobutylenbromid erhaltenen unsymmetrischen Dimethylbernsteinsäure mit der aus der Mesitylsäure, sowie aus dem Einwirkungsproduct des α-bromisobuttersauren Aethyls auf Natriummalonsäureester erhaltenen zu erweisen. Andererseits lässt die Uebereinstimmung in den Eigenschaften der auf so verschiedenen Wegen gewonnenen Säure es in hohem Grade für wahrscheinlich erscheinen, dass im Gegensatz zu der symmetrischen Dimethylbernsteinsäure und im Einklang mit unsern heutigen theoretischen Vorstellungen nur eine einzige Modification der unsymmetrischen Säure existirt. Die abweichenden Angaben von Tate bezüglich des Schmelzpunkts der von ihm aus α-Bromisobuttersäureester und Natracetessigester erhaltenen Säure lassen sich nur dadurch erklären, dass derselbe gar nicht die Dimethylbernsteinsäure in Händen gehabt hat. Der eine von uns hat schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit einem seiner Schüler diese Reaction gleichfalls untersucht, ohne jedoch die erwartete Verbindung zu erhalten. Es war ihm nur möglich, hierbei das Auftreten einer nicht unerheblichen Menge von Oxyisobuttersäure zu constatiren, welche, wie es der Schmelzpunkt vermuthen lässt, möglicherweise von Tate für die Dimethylbernsteinsäure gehalten wurde.

Die Ausbeute an dem Nitril und damit auch an der Dimethylbernsteinsäure selber ist jedoch, auch wenn man das Erhitzen vermeidet, eine sehr unbedeutende, und in so fern empfiehlt sich die von uns angewandte Methode bis jetzt noch nicht zur Darstellung grösserer Mengen dieser Säure. Wir haben uns zwar bemüht, durch Anwendung der leicht rein und krystallisirt zu erhaltenden Doppelcyanide, wie Quecksilberkaliumcyanid oder Silberkaliumcyanid, eine bessere Ausbeute zu erzielen, ohne dass jedoch diese Bemühungen von einem Erfolg begleitet gewesen wären. Als Ursache dieser schlechten Ausbeute ist theils die durch das Cyankalium veranlasste Abspaltung von Bromwasserstoff und Bildung des indifferenten Bromisobutylens, theils aber auch der von Victor Meyer zuerst in bestimmterer Weise constatirte elektro-negative Charakter der organischen Cyanüre, der natürlich bei Verbindungen, welche zwei Cyangruppen im Molekül enthalten, in noch stärkerer Weise zum Vorschein kommt und unter vorübergehender Bildung von Metallderivaten das Auftreten höherer Condensationsproducte veranlasst, anzusehen.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche in der angedeuteten Richtung fortzusetzen, und hoffen, unter Berücksichtigung des letzteren Umstandes bald zu befriedigenden Resultaten bezüglich der Darstellung der Nitrile von zweibasischen Säuren zu gelangen.

Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums, im Juni 1889.

---

330. Carl Hell und S. Twerdomedoff: Ueber das fette Oel von Cyperus esculentus.

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

Die Wurzelknollen von Cyperus esculentus, die sogenannten Erdmandeln, enthalten neben Zucker auch eine beträchtliche Menge von fettem Oel, das bis jetzt noch nicht näher untersucht zu sein scheint. Nachdem uns von befreundeter Seite eine grössere Quantität dieser Früchte zur Verfügung gestellt wurde, haben wir zunächst eine eingehende Untersuchung des fetten Oels derselben ausgeführt.

Zur Gewinnung des Oels wurden die gröblich zerstossenen Früchte in einem grösseren Extractionsapparat mit leichtflüchtigem Petroläther vollständig extrahirt. Mehrere quantitativ ausgeführte Extractionen ergaben im Mittel einen Fettgehalt von 27.1 pCt., was mit den früheren

Angaben von Munoz y Luna [1]) (28 pCt.) gut übereinstimmt. Das nach dem Abdestilliren des Petroläthers auf dem Wasserbade zurückbleibende, hartnäckig noch Lösungsmittel zurückhaltende Oel hatte eine gelbe Farbe und besass einen nicht unangenehmen, etwas an gebrannten Zucker erinnernden Geruch. Es blieb bei gewöhnlicher Temperatur flüssig und schied erst bei starker Abkühlung unter 0° eine geringe Menge fester Glyceride aus, die aber schon wieder beim Filtriren in Lösung gingen und bei der damals herrschenden warmen Temperatur nicht von dem Oel getrennt werden konnten. Es wurde daher auf eine Trennung der Glyceride als solcher verzichtet und das Ganze mit alkoholischem Kali verseift. Die Seife wurde nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Kochsalz ausgesalzen, die ausgeschiedene krümliche Seife durch ein Tuch filtrirt, scharf abgepresst, nochmals in heissem Wasser gelöst, auf's Neue ausgesalzen, abgepresst und schliesslich die Seifenlösung mit Bleiacetat gefällt und das abgeschiedene Bleipflaster so lange mit Aether ausgekocht, als noch erhebliche Mengen des Bleisalzes in Lösung gingen. Die klare Aetherlösung wurde mit starker Salzsäure versetzt, vom Chlorblei abgegossen und die nach dem Abdestilliren des Aethers hinterbleibende Oelsäure näher untersucht.

Wir führten zuerst den Nachweis, dass ausser Oelsäure keine andere Säure dieser Reihe zugegen war, indem wir mit einem Theil der so erhaltenen Oelsäure eine Reihe fractionirt krystallisirter Baryumsalze darstellten.

I. Krystallisation: 0.640 g Baryumsalz gaben 0.169 g Baryumsulfat = 19.66 pCt. Baryum.
II. Krystallisation: 0.511 g Baryumsalz gaben 0.134 g Baryumsulfat = 19.63 pCt. Baryum.
III. Krystallisation: 0.420 g Baryumsalz gaben 0.1109 g Baryumsulfat = 19.59 pCt. Baryum.

Oelsaures Baryum, $(C_{18}H_{33}O_2)_2Ba$, verlangt 19.88 pCt.

Ein anderer Theil dieser Oelsäure wurde durch Berührung mit salpetriger Säure in die feste Elaïdinsäure übergeführt und deren Schmelzpunkt leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol auf 44° gebracht, wie ihn die aus der reinen Oelsäure dargestellte Elaïdinsäure zeigt.

Eine dritte Portion der Oelsäure wurde mit Kalihydrat verschmolzen und hierbei das Auftreten von reiner, bei 62° schmelzender Palmitinsäure constatirt.

Eine vierte Portion endlich wurde durch Erhitzen mit starker Jodwasserstoffsäure und Phosphor auf 200° in reine Stearinsäure verwandelt. Die rohe, durch blosses Umschmelzen über Wasser ge-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 78, 370.

reinigte Stearinsäure schmolz schon bei 66°, und durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol konnte sie vom Schmelzpunkt 69° erhalten werden.

Aus diesen Versuchen lässt sich wohl mit Sicherheit entnehmen, dass ausser Oelsäure keine andere Säure dieser Reihe zugegen war.

In bedeutend geringerer Menge treten die Glyceride von Fettsäuren auf. Zur genaueren Untersuchung derselben dienten theils die bei dem Auskochen der Bleisalze mit Aether hinterbleibenden Rückstände, theils wurde zu diesem Zweck eine grössere Quantität des Oels verseift und aus dem durch Zersetzen der Seife mit Schwefelsäure resultirenden Säuregemenge durch Versetzen seiner heissen alkoholischen Lösung mit Ammoniak und Magnesiumacetat die Fettsäuren als Magnesiumsalze zur Abscheidung gebracht. Die aus dem beim Erkalten der alkoholischen Lösung erhaltenen und noch mit Alkohol ausgewaschenen Niederschlag durch Zersetzen mit Schwefelsäure gewonnene Fettsäure schmolz zwischen 48 und 52°; dieselbe wurde zur weiteren Reinigung und Trennung der etwa vorhandenen homologen Säuren auf's Neue in heissem Alkohol gelöst und nun mit Magnesiumacetat unter Zusatz von etwas Ammoniak in mehreren Portionen fractionirt gefällt. Die beim beginnenden Erkalten als feinpulverige Niederschläge erhaltenen Fractionen wurden mit Schwefelsäure zersetzt und einer erneuten Fällung unterworfen. Auf diese Weise wurden 5 Fällungen erhalten, welche sämmtlich nach dem Zersetzen mit Schwefelsäure und Umkrystallisiren der abgeschiedenen Fettsäure aus Petroleumäther genau bei 54° schmolzen. Das Umkrystallisiren der durch Erhitzen des Magnesiumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure erhaltenen Säuren mit Petroleumäther ist nöthig, wenn man den Schmelzpunkt der Säure scharf beobachten will, indem der durch die Säuren abgeschiedenen, aber nicht durch Umkrystallisiren gereinigten Fettsäure häufig noch unzersetztes Magnesiumsalz beigemengt ist, welches die genaue Ermittelung des Schmelzpunkts beeinträchtigt.

Die durch fractionirtes Fällen erhaltene Säure, deren Schmelzpunkt nicht über 54—54.5° zu bringen war und worin somit die Abwesenheit von Palmitinsäure und Stearinsäure auf's Bestimmteste nachzuweisen war, wurde noch im Vacuum destillirt, um auch das von Krafft zur Trennung von Fettsäuregemischen in Vorschlag gebrachte Verfahren zu versuchen.

Bei einem Druck von 25 mm destillirte dieselbe ziemlich constant zwischen 230—232° über, was ebenfalls für die Einheitlichkeit der Säure sprach.

Zur Feststellung der Zusammensetzung dieser Säure haben wir noch einige Salze dargestellt und dieselben analysirt.

Drei fractionirt gefällte Magnesiumsalze gaben:

I. 5.08 pCt., II. 4.94 pCt., III. 5.45 pCt. Magnesium.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Mg$ verlangt 5.02 pCt. Magnesium.

Vier fractionirt gefällte Bleisalze gaben:

I. 31.45 pCt., II. 31.20 pCt., III. 31.23 pCt., IV. 31.21 pCt. Blei als Bleisulfat bestimmt.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Pb$ verlangt 31.31 pCt. Blei.

Von einem Bleisalz führten wir ausserdem noch eine Elementaranalyse aus und erhielten dabei als Resultat:

Gefunden: 50.90 pCt. Kohlenstoff und 8.70 pCt. Wasserstoff.

Berechnet: 50.87 » » » 8.17 » »

Zwei Kupfersalze gaben uns:

I. 12.21 pCt., II. 12.30 pCt. Kupfer.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_2)_2Cu$ erfordert 12.26 pCt. Kupfer.

Die Säure besass somit die Zusammensetzung der Myristinsäure, womit auch der Schmelzpunkt, sowie der Siedepunkt bei 25 mm Druck gut übereinstimmt.

Nach diesen Beobachtungen besteht das fette Oel von Cyperus esculentus im Wesentlichen aus Oelsäureglycerid, dem noch Myristinsäureglycerid beigemengt ist. Das Auftreten von höheren Fettsäureglyceriden liess sich nicht constatiren, jedenfalls treten dieselben gegenüber dem Myristin in untergeordneter Menge auf.

Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums. Juni 1889.

---

331. Carl Hell und S. Twerdomedoff: Ueber einige neue Derivate der Myristinsäure.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn A. Pinner.)

Durch die vorstehende Untersuchung des fetten Oels von Cyperus esculentus hatten wir nach und nach eine grössere Menge von reiner Myristinsäure in die Hand bekommen, mit welcher wir noch einige weitere Versuche anstellten, um die Kenntniss dieser Säure in der Richtung einiger noch nicht bekannter Substitutionsproducte zu vervollständigen.

Wir gingen dabei von ihrem Bromsubstitutionsproduct aus.

Die Bromirung der Myristinsäure durch blosse Einwirkung des Broms im zugeschmolzenen Rohr ist, wie bei anderen Fettsäuren, eine sehr langsame und unvollständige, indem auch bei überschüssigem Brom ein grosser Theil der Säure unverändert bleibt. Sehr glatt und

vollständig verläuft dagegen die Einwirkung des Broms bei Anwendung des Phosphors, indem man der gepulverten Myristinsäure den amorphen Phosphor innig beimengt und nur das nöthige Brom langsam durch einen Scheidetrichter hinzufliessen lässt.

Die Reaction ist nur ganz am Anfang heftig, nachher verläuft dieselbe ruhig und regelmässig. Nach 3—4stündigem Erwärmen im Wasserbade ist die Bromirung vollendet.

Das Reactionsproduct stellte dann eine braune, dickflüssige Masse dar, die nach mehrmaligem Waschen mit heissem Wasser eine weisse Farbe annimmt und allmählich erstarrt. Dieselbe wird in der Kälte zwischen Papier abgepresst. Diese Operation lässt sich nur in einem kalten Raume vornehmen, da schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur ein Schmelzen der feuchten und unreinen Substanz eintritt. Das abgepresste Bromproduct wird aus Alkohol, oder besser noch, aus Benzol umkrystallisirt. Die so erhaltene Monobrommyristinsäure stellt eine in weissen, fettglänzenden, warzenartig vereinigten mikroskopischen Nädelchen krystallisirende Verbindung dar, welche sich, mit Ausnahme des Wassers, in allen sonstigen Lösungsmitteln löst. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 31°. Der Erstarrungspunkt zwischen 30 und 29°.

Zwei Brombestimmungen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.5738 g Substanz gaben 0.362 Bromsilber = 26.6 pCt. Brom.
II. 0.3659 g Substanz gaben 0.223 Bromsilber = 25.96 pCt. Brom.

Die Formel $C_{14}H_{27}BrO_2$ verlangt 26.05 pCt. Brom.

Die Monobrommyristinsäure tauscht mit Leichtigkeit ihr Brom gegen andere Radicale aus. Dargestellt und näher untersucht haben wir bis jetzt die Oxymyristinsäure, Amido- und Anilidomyristinsäure.

Oxymyristinsäure.

Zur Darstellung der Oxymyristinsäure wird die Brommyristinsäure in überschüssiger Natronlauge gelöst und diese Lösung 20—24 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Das sich abscheidende Natriumsalz wird abfiltrirt, mit Wasser, worin es sich kaum löst, ausgewaschen und mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt.

Die ausgeschiedene Säure wurde mit Wasser ausgekocht. Hierbei zeigte sich die auffallende Erscheinung, dass dieselbe in der Hitze undurchsichtig und nahezu fest wird, während sie beim Erkalten wieder durchsichtiger und ölartiger wird. Dieses Product wurde mit Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess beim Abdestilliren eine weisse, krystallinische Masse, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Aether den Schmelzpunkt 51° bis 51.5° zeigte.

Die Säure ist in kaltem wie in heissem Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol und anderen Lösungsmitteln leicht löslich. Am besten krystallisirt sie aus Benzol.

Die Analyse der dargestellten Salze zeigte, dass wir es mit der Oxysäure zu thun hatten. Das auf üblichem Wege dargestellte Baryumsalz ist ein weisser, flockiger Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig löslich, in heissem noch schwerer löslich ist.

Zwei Baryumbestimmungen ergaben folgendes Resultat:

I. 0.2462 g Baryumsalz gaben 0.0921 g Baryumsulfat = 22.00 pCt. Baryum.
II. 0.4210 g Baryumsalz gaben 0.1571 g Baryumsulfat = 21.92 pCt. Baryum.

Die Formel $(C_{14}H_{27}O_3)_2Ba$ verlangt 21.99 pCt. Baryum.

Zur Darstellung des Silbersalzes wurde die heisse, alkoholische Säurelösung mit einer heissen Lösung von Silbernitrat ausgefällt, der Niederschlag noch heiss abgesaugt und mit reinem Alkohol nachgewaschen. Das Silbersalz stellt einen weissen, voluminösen Niederschlag dar, der am Licht sich schwärzte.

Es wurde bei Ausschluss des Lichtes im Exsiccator bis zu constantem Gewichte getrocknet und analysirt.

I. 0.358 g Salz gaben 0.142 g Chlorsilber = 29.83 pCt. Silber.
II. 0.326 g Salz gaben 0.132 g Chlorsilber = 30.47 pCt. Silber.

Die Formel $C_{14}H_{27}AgO_3$ verlangt 30.76 pCt. Silber.

Diese Oxymyristinsäure scheint, soweit die vorhandenen Angaben eine Vergleichung gestatten, identisch mit der von R. Müller[1]) in dem ätherischen Oel der Frucht von Angelika Archangelika nachgewiesenen und näher untersuchten Oxymyristinsäure zu sein. Besonders ist es die vollständige Uebereinstimmung des Schmelzpunktes, welche eine solche Annahme als fast zweifellos erscheinen lässt.

Amidomyristinsäure.

Die Amidomyristinsäure lässt sich aus der Brommyristinsäure leicht erhalten, wenn man die letztere mit überschüssigem alkoholischem Ammoniak 5—6 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Der fast vollständig krystallinisch erstarrte Röhreninhalt wird mit Wasser versetzt und die in kleinen, weissen Nädelchen ungelöst zurückbleibende Amidosäure abgesaugt und aus heissem Eisessig umkrystallisirt.

Die Amidomyristinsäure ist ein weisses, krystallinisches Pulver unlöslich in verdünnten Säuren, Alkohol, Aether, Benzol, Petroläther. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 253°.

Zwei Stickstoffbestimmungen, nach der Dumas'schen Methode ausgeführt, gaben: 6.12 und 5.85 pCt. Stickstoff. Eine Elementaranalyse: 69.12 pCt. Kohlenstoff und 12.06 pCt. Wasserstoff.

Nach der Formel $C_{14}H_{27}(NH_2)O_2$ berechnen sich: 5.7 pCt. Stickstoff, 11.93 pCt. Wasserstoff, 69.54 pCt. Kohlenstoff.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 2480.

Anilidomyristinsäure.

Ebensoleicht wird die Anilidomyristinsäure erhalten, wenn man die Brommyristinsäure mit überschüssigem Anilin im Wasserbade 2—3 Stunden lang erwärmt. Nach Entfernung des Anilinüberschusses mit verdünnter Salzsäure hinterbleibt die Anilidosäure als eine weisse, voluminöse, krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol gereinigt wird und dann eine talkähnliche, weisse Masse darstellt. Der Schmelzpunkt liegt bei 143° C. Sie löst sich nicht in Wasser, auch nicht in conc. Salzsäure, leicht dagegen in heissem Aether, Alkohol, schwer in Benzol. Sie löst sich leichter in Alkalien und Ammoniak beim Erwärmen.

Beim Versetzen der heissen, alkoholischen Lösung mit Kupferacetat entsteht eine dunkelgrüne Fällung, welche sich beim Trocknen dunkel färbt.

In ähnlicher Weise lässt sich auch das Magnesiumsalz erhalten.

Zwei Stickstoffbestimmungen, mit der freien Säure ausgeführt, ergaben: 5.99 und 4.37 pCt. Stickstoff.

Eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung ergab: 75.16 pCt. Kohlenstoff und 10.32 pCt. Wasserstoff, während aus der Formel $C_{14}H_{27}(NHC_6H_5)O_2$ 4.38 pCt. Stickstoff, 75.20 pCt. Kohlenstoff und 10.61 pCt. Wasserstoff sich berechnen.

Wir beabsichtigen, unsere Versuche auch noch auf die Substitutionsproducte anderer höherer Fettsäuren auszudehnen, und hoffen in Bälde darüber weitere Mittheilungen machen zu können.

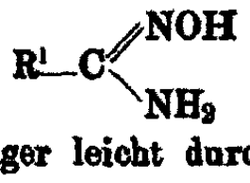
Stuttgart. Organisches Laboratorium des Polytechnikums, im Juni 1889.

---

332. J. A. Bladin: Ueber Amidoxime und Azoxime in den Triazol- und Tetrazolreihen.

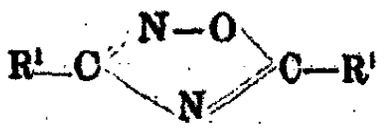
Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die schönen Untersuchungen F. Tiemann's und seiner Schüler hat man eine neue Klasse organischer Verbindungen kennen gelernt, die sich durch Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrile bilden und welche Amidoxime genannt worden sind. Diese besitzen die allgemeine Formel:

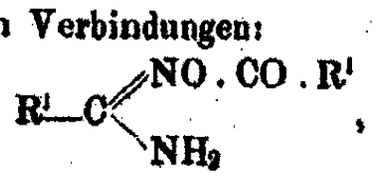


und gehen mehr oder weniger leicht durch Einwirkung der Chloride

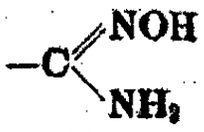
oder Anhydride organischer Säuren in sogenannte Azoxime von der Formel:



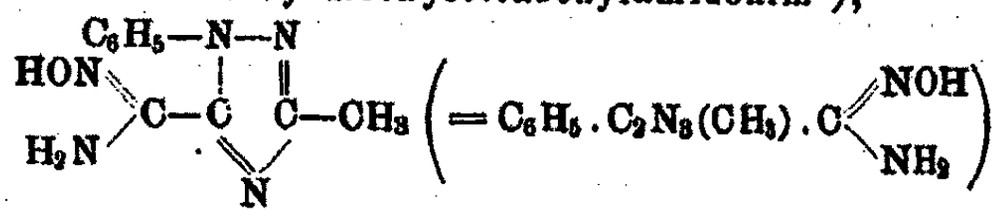
über. Die intermediären Verbindungen:



haben in den meisten Fällen isolirt werden können.

Man kennt zur Zeit eine Menge Amidoxime, sowohl solche, die Säuren in der aliphatischen Reihe entsprechen, als auch solche, bei denen die Gruppe  an einen Benzol- oder Naphtalinkern gebunden ist. Meines Wissens sind jedoch keine dargestellt, wo diese Gruppe an einen Stickstoffkern gebunden ist. Ich habe daher einige Nitrile in den Triazol- und Tetrazolreihen der Einwirkung des Hydroxylamins unterworfen und erlaube mir hier die erhaltenen Resultate kurz mitzutheilen.

Phenylmethyltriazenylamidoxim [1]),



Diese Verbindung ist früher in diesen Berichten XIX, 2602 beschrieben. Hier ist nur hinzuzufügen, dass dieselbe in Alkohollösung mit Eisenchlorid die für Amidoxime eigenthümliche, tiefrothe Farbe giebt.

Das Hydrochlorat, $C_{10}H_{11}N_5O \cdot HCl$, bildet sich beim Auflösen des Amidoxims in gewöhnlicher Salzsäure. Undeutlich krystallinische Masse. Es ist in Wasser leicht löslich und wird nicht davon zersetzt. Ueber Kali getrocknet, ist es wasserfrei.

Ber. für $C_{10}H_{11}N_5O \cdot HCl$		Gefunden
HCl	14.4	14.4 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{11}N_5O \cdot HCl)_2PtCl_4$, bildet eine gelbe, krystallinische Masse, die in Salzsäure ziemlich löslich ist und bei

---

[1]) Triazenyl nenne ich das dreiwertige Radical

200—201° C. unter starker Gasentwicklung schmilzt. Ueber Kali getrocknet, ist es ebenfalls wasserfrei.

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}N_5O.HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	23.1	23.6 pCt.

Acetylphenylmethyltriazenylamidoxim,

$$C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . C\begin{cases} NO . COCH_3 \\ NH_2 \end{cases}.$$

Das Amidoxim wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid versetzt und gelinde erwärmt. Wasser wurde dann zugesetzt und die so erhaltene weisse Masse aus Benzol umkrystallisirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	55.6	55.6 pCt.
H_{13}	13	5.0	5.1 »
N_5	70	27.0	27.5 »
O_2	32	12.4	— »
	259	100.0	

Die Verbindung ist in Alkohol und Benzol leicht löslich und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln in platten Nädelchen; äusserst schwer löslich in Wasser und Aether. Sie schmilzt bei 148° C., ohne sich zu zersetzen. Sie hat nur basische Eigenschaften: sie löst sich in Säuren, ist aber in Alkalien unlöslich. Beim Kochen mit Kali geht sie wieder in das Amidoxim über. Aus Alkohol krystallisirt scheint der Körper Krytallwasser zu enthalten.

Phenylmethyltriazenylazoximäthenyl,

$$C_6H_5 . C_2N_3(CH_3) . C\begin{cases} N-O \\ \\ N \end{cases} C-CH_3,$$

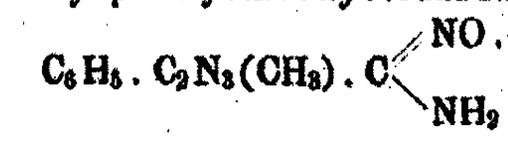
bildet sich, wenn das Amidoxim mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid während 10 Minuten stark gekocht wird. Die Lösung wurde darauf in kaltes Wasser gegossen, wobei ein farbloses Oel sich abschied, welches beim Zusatz von Soda zu einer weissen Masse erstarrte, die aus Aether umkrystallisirt wurde.

	Berechnet		Gefunden
C_{12}	144	59.8	59.6 pCt.
H_{11}	11	4.6	4.7 »
N_5	70	29.0	29.1 »
O	16	6.6	— »
	241	100.0	

Der Körper ist äusserst leicht löslich in Benzol und Alkohol, ziemlich löslich in Aether, schwer löslich in Wasser. Aus Aetherlösung krystallisirt derselbe in schneeweissen, platten Nädelchen, die

oft zu Ballen vereinigt sind. Schmelzpunkt 105.5° C. Die Azoxime sind im Allgemeinen indifferente Verbindungen, dieses aber besitzt deutlich basische Eigenschaften, denn es wird leicht von Salzsäure und Salpetersäure, schwerer von Schwefelsäure aufgenommen. Diese Eigenschaft rührt jedoch nicht von der Azoximgruppe, sondern von dem basischen Triazolkerne her. In Alkalien ist der Körper unlöslich.

Benzoylphenylmethyltriazenylamidoxim,

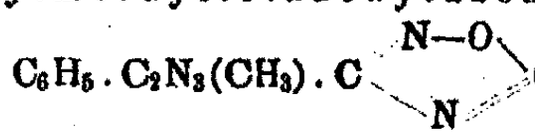


Das Amidoxim wurde mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid versetzt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein, bei gelindem Erwärmen aber wurde dasselbe in eine weisse Masse verwandelt, ohne sich zu lösen. Diese wurde zwischen Löschpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{17}	204	63.5	63.1 pCt.
H_{15}	15	4.7	4.7 »
N_5	70	21.8	22.3 »
O_2	32	10.0	— »
	321	100.0	

Der Körper ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel langsam in glänzenden, rectangulären Täfelchen; unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 183—183.5° C. unter Gasentwickelung und geht dabei in das unten beschriebene Azoxim über. Es ist eine Base, die mit Salzsäure ein schwer lösliches Hydrochlorat giebt; unlöslich in Kalilauge.

Phenylmethyltriazenylazoximbenzenyl,

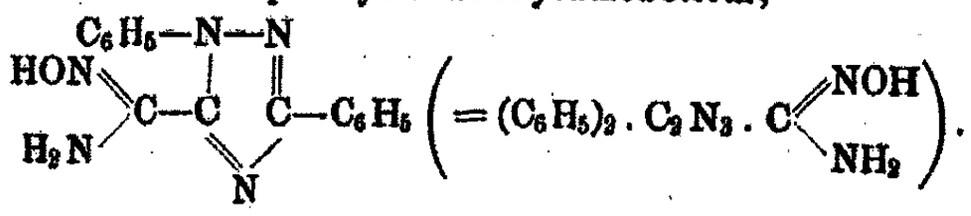


wird am leichtesten durch Erhitzen der vorigen Verbindung über den Schmelzpunkt dargestellt. Bei hastiger Abkühlung erstarrt das Oel zu einer gelblichen, glasigen Masse, die aus wenig Alkohol umkrystallisirt wird.

	Berechnet		Gefunden
C_{17}	204	67.3	66.9 pCt.
H_{13}	13	4.3	4.4 »
N_5	70	23.1	23.3 »
O	16	5.3	— »
	303	100.0	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus langsam in farblosen, oft zu Ballen vereinigten Nädelchen; unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 166—167° C. Er ist eine äusserst schwache Base, denn er löst sich sehr träge in Salzsäure und wird aus der Lösung von Kali wieder ausgefällt.

Diphenyltriazenylamidoxim,



$$\left(= (C_6H_5)_2 . C_2N_3 . C\begin{matrix}NOH\\NH_2\end{matrix}\right).$$

Diphenylcyantriazol, durch Einwirkung des Benzaldehyds auf das Dicyanphenylhydrazin und Behandlung des Reactionsproductes mit Eisenchlorid erhalten [1]), wurde in Alkohol aufgelöst und eine berechnete Menge Hydroxylamin, in Wasser gelöst und aus dem Hydrochlorate und berechneter Menge Soda bereitet, zu der warmen Lösung zugesetzt. Der Alkohol wurde darauf auf dem Wasserbade verdunstet, wobei sich das Amidoxim in fast farblosen Krystallen abschied, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Auf diese Weise erhalten, enthält die Verbindung ½ Mol. Krystallwasser, welches bei 100° C. entweicht, wobei die Krystalle verwittern.

Die Analysen der bei 100° C. getrockneten Substanz ergaben:

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	64.5	64.4 pCt.
H_{13}	13	4.7	4.8 »
N_5	70	25.1	25.3 »
O	16	5.7	— »
	279	100.0	

Die Wasserbestimmungen gaben:

	Berechnet für $C_{15}H_{13}N_5O + ½H_2O$	Gefunden	
$½H_2O$	3.1	3.6	3.7 pCt.

Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Wasser. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in farblosen Prismen, aus Wasser in sehr langen Nädelchen. Er schmilzt unter Gasentwickelung bei 213.5—214° C. Er löst sich leicht in Salzsäure, schwerer in Kali und ist demnach sowohl eine Base als eine Säure. Auch diese Verbindung giebt mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung die für Amidoxime charakteristische tiefrothe Farbe.

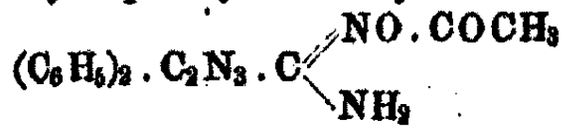
Das Hydrochlorat, $C_{15}H_{13}N_5O.HCl$, bildet rein weisse Bällchen, die kein Krystallwasser enthalten.

[1]) Diese Berichte XXII, 796.

Ber. für $C_{16}H_{13}N_5O.HCl$		Gefunden
HCl	11.6	11.7 pCt.

Das Chloroplatinat ist leicht löslich und wird beim Waschen mit Salzsäure zersetzt.

Acetyldiphenyltriazenylamidoxim,



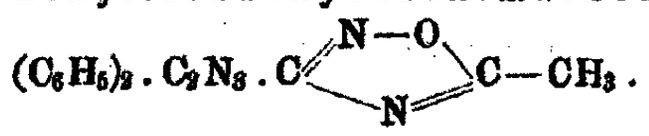
Bei 100° C. getrocknetes Amidoxim wurde mit Essigsäureanhydrid im Ueberschusse versetzt, wobei schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction eintrat. Die Mischung wurde dann vorsichtig erhitzt, bis Alles sich aufgelöst hatte, und darauf in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abschied, das bald zu einer rein weissen Masse erstarrte, die zwischen Löschpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus Alkohol krystallisirt, scheint die Verbindung Krystallwasser zu enthalten.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab:

	Berechnet		Gefunden
C_{17}	204	63.5	63.2 pCt.
H_{15}	15	4.7	4.9 »
N_5	70	21.8	22.2 »
O_2	32	10.0	— »
	321	100.0	

Der Körper ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in farblosen, platten Nädelchen; fast unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei 176—177° C. unter Gasentwickelung und geht dabei in das entsprechende Azoxim über. Er ist eine Base, aber besitzt keine sauren Eigenschaften.

Diphenyltriazenylazoximäthenyl,



Das Amidoxim wurde während 5 Minuten mit überschüssigem Essigsäureanhydrid stark gekocht und die Lösung dann in Wasser gegossen, wobei ein farbloses Oel sich abschied, welches bald zu einer klebrigen Masse erstarrte, die aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Berechnet		Gefunden
C_{17}	204	67.3	67.4 pCt.
H_{13}	13	4.3	4.4 »
N_5	70	23.1	23.2 »
O	16	5.3	— »
	303	100.0	

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen farblosen Prismen; schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 152—153° C., ohne sich zu zersetzen. Dieselbe ist beinahe indifferent, denn sie ist in Kalilauge unlöslich und löst sich äusserst träge in Salzsäure.

Benzoyldiphenyltriazenylamidoxim,

$$(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . C\begin{matrix}=NO . COC_6H_5\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Bei 100° C. getrocknetes Amidoxim wurde mit etwas überschüssigem Benzoylchlorid vorsichtig erwärmt und die Lösung dann mit verdünnter Kalilauge versetzt. Bei Umrührung erstarrte das Oel zu einer rein weissen Masse, die zwischen Löschpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Berechnet		Gefunden
C_{22}	264	68.9	69.0 pCt.
H_{17}	17	4.4	4.4 »
N_5	70	18.3	18.4 »
O_2	32	8.4	— »
	383	100.0	

Die Verbindung ist ziemlich löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, schneeweissen Nädelchen; unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 179—179.5° C. unter Gasentwickelung und geht dabei in das unten beschriebene Azoxim über. Sie ist fast völlig indifferent.

Diphenyltriazenylazoximbenzenyl,

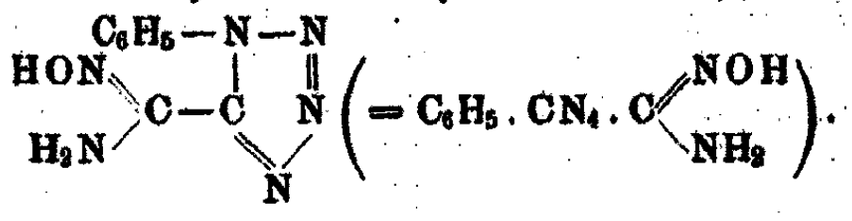
$$(C_6H_5)_2 . C_2N_3 . C\begin{matrix}=N-O\\ \diagdown N\end{matrix}\begin{matrix}\diagup\\ \diagdown\end{matrix}C-C_6H_5 .$$

Das Amidoxim wurde während 5 Minuten mit überschüssigem Benzoylchlorid stark gekocht und die farblose Lösung dann mit verdünnter Kalilauge versetzt, wobei ein weisser Körper allmählich sich abschied, welcher zwischen Löschpapier ausgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

	Berechnet		Gefunden
C_{22}	264	72.3	71.6 pCt.
H_{15}	15	4.1	4.3 »
N_5	70	19.2	19.4 »
O	16	4.4	— »
	365	100.0	

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, rein weissen Nädelchen, die ohne sich zu zersetzen bei 205.5—206° C. schmelzen; unlöslich in Wasser. Sie ist nach ihrer chemischen Natur fast völlig indifferent.

Phenyltetrazenylamidoxim[1]**,**



Auch das Phenylcyantetrazol[2] **giebt leicht mit Hydroxylamin ein Amidoxim. Phenylcyantetrazol wurde in alkoholischer Lösung mit einer berechneten Menge Hydroxylamin, in Wasser gelöst und aus dem Hydrochlorate und der berechneten Menge Soda bereitet, versetzt und die Lösung auf das Wasserbad gestellt, um den Alkohol zu verdunsten. Dabei schieden sich kleine, völlig farblose, glänzende Schuppen in reichlicher Menge ab, die mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurden.**

	Berechnet		Gefunden
C_8	96	47.1	47.0 pCt.
H_8	8	3.9	4.0 »
N_6	84	41.2	41.2 »
O	16	7.8	— »
	204	100.0	

Die Verbindung ist schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in warmem Alkohol, weshalb dieselbe sich aus gesättigter Lösung bei Abkühlung in schlecht ausgebildeten Krystallen abscheidet. Sie ist sehr schwerlöslich in Wasser und schmilzt unter Zersetzung bei 176—177.5° C. zu einem gelben Oel. Auf einem Platinblech erhitzt, verpufft die Verbindung. Sie löst sich leicht sowohl in Alkalien als auch in Säuren und ist demnach eine Säure und eine Base. Sie giebt in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid keine Farbenreaction.

Acetylphenyltetrazenylamidoxim,

bildet sich leicht, wenn das Amidoxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhitzt wird. Die Mischung wurde dann mit Wasser versetzt, das ungelöste, weisse Pulver abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt.

---

[1]) Tetrazenyl nenne ich das dreiwerthige Radical

[2]) Diese Berichte XVIII, 1550; XIX, 2604.

	Berechnet		Gefunden
C_{10}	120	48.8	48.9 pCt.
H_{10}	10	4.1	4.3 »
N_6	84	34.1	34.5 »
O_2	32	13.0	— »
	246	100.0	

Die Verbindung ist äusserst schwerlöslich in Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen, feinen Nädelchen; unlöslich in Wasser. Sie schmilzt bei 202—203° C. unter Zersetzung zu einem braunen Oel, nachdem sie einige Grade vorher eine bräunliche Farbe angenommen hat. Der Körper ist indifferent, denn er wird weder von Salzsäure noch von Kalilauge aufgenommen. Bei hastiger Erhitzung verpufft derselbe.

Dieses Acetylderivat ist eine sehr beständige Verbindung und hat nicht in ein Azoxim verwandelt werden können; beim Schmelzen tritt eine tiefgehende Zersetzung ein und beim starken Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid oder beim Destilliren mit Wasserdämpfen geht keine Wasserabspaltung vor sich.

Benzoylphenyltetrazenylamidoxim,

$$C_6H_5 . CN_4 . C\begin{cases} NO . COC_6H_5 \\ NH_2 \end{cases}$$

Das Amidoxim wurde mit Benzoylchlorid in kleinem Ueberschuss versetzt und gelinde erwärmt. Reaction trat dabei ein, ohne dass die Substanz sich löste. Die reinweisse Masse wurde dann ausgepresst und mit Alkohol ausgekocht.

	Berechnet		Gefunden
C_{15}	180	58.4	57.9 pCt.
H_{12}	12	3.9	4.1 »
N_6	84	27.3	27.6 »
O_2	32	10.4	— »
	308	100.0	

Die Verbindung ist äusserst schwer oder unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Aus Alkohol krystallisirt dieselbe in mikroskopischen, feinen Nädelchen. Sie schmilzt bei 205—206° C. unter Gasentwickelung zu einem braunen Oel, nachdem sie einige Grade vorher eine bräunliche Farbe angenommen hat. Der Körper zeigt eine grosse Aehnlichkeit mit dem Acetylderivat; er ist in seinem chemischen Verhalten indifferent, verpufft beim Erhitzen und hat nicht in ein Azoxim verwandelt werden können.

Die Säurederivate der Amidoxime sind im Allgemeinen basische Körper; diese und die vorige Verbindung aber sind indifferente Körper und unterscheiden sich also in dieser Hinsicht von anderen analogen Verbindungen.

Upsala, im Juni 1889. Universitäts-Laboratorium.

333. F. Krafft und J. Mai: Zur Kenntniss des Myristinaldehyds. I.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Frühere Versuche des einen von uns [1]) ergaben, dass die höheren Aldehyde, $C_nH_{2n}O$, bei Beobachtung gewisser Vorsichtsmaassregeln unschwer zugänglich sind. Dieselben haben zur Darstellung der correspondirenden Alkohole gedient, sind jedoch sonst noch in keiner Weise eingehender studirt worden. Zur Ausfüllung dieser Lücke schien uns der Myristinaldehyd besonders geeignet zu sein, indem dieses Glied der homologen Reihe im Vacuum der gewöhnlichen Wasserluftpumpe noch ohne jede Zersetzung destillirbar ist. Lediglich, um zunächst die Reactionsfähigkeit eines solchen hochmolecularen Aldehyds und seiner Derivate zu prüfen, haben wir von den allgemeinen Reactionen der Aldehyde eine der complicirteren herausgegriffen, nämlich die interessante Pyridinsynthese von Hantzsch. Die Schwierigkeiten von deren Ausführung waren im vorliegenden Falle anfangs freilich nicht ganz unerheblich; allein, wie die nachfolgenden Daten darthun, gelangt man beim Innehalten der richtigen Versuchsbedingungen in gleich befriedigendem Reactionsverlauf zu ähnlichen Ergebnissen, wie unten in der Reihe. Dieses Resultat zeigt, dass eine Anzahl von mehr oder minder wichtigen Reactionen auch noch ganz oben in der Aldehydreihe sich durchführen lassen werden.

Je 20 g Myristinaldehyd, $C_{14}H_{28}O$, 40 ccm sechsprocentigen alkoholischen Ammoniaks und 26 g Acetessigester wurden vermischt, wobei keinerlei bedeutende Wärmeentwicklung eintrat. Nach kurzem Stehenlassen wurde diese Mischung während 8—9 Stunden im Oelbade unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete Lösung lieferte beim Eingiessen in Eiswasser eine ölige, bald grösstentheils erstarrende Abscheidung. Diese wurde in so viel Alkohol gelöst, dass beim Abkühlen auf Zimmertemperatur ein Öel sich noch nicht ausschied. Das gebildete Condensationsproduct krystallisirt dann bei mehrstündigem Stehen in harten Krusten aus, die beim theilweisen Verdunsten der Lösung noch zunehmen und reichlich das Gewicht des angewandten Aldehyds ausmachen. Die öligen Beimengungen befinden sich vollständig in der Mutterlauge. Der Schmelzpunkt der harten, glasglänzenden Krystalle liegt bei 60° und bleibt nach wiederholter Umkrystallisation aus Weingeist unverändert. Die verflüssigte Substanz zeigte Ueberschmelzung, besass aber nach dem langsamen Erstarren wiederum genau denselben Schmelzpunkt.

Die Analyse führte zur Formel eines Hydrotridecyllutidindicarbonsäureäthylesters, $C_5N(CH_3)_2(C_{13}H_{27})(CO_2 . C_2H_5)_2H_2$.

[1]) Diese Berichte XIII, 1413.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{45}O_4N$
C	71.79	71.72 pCt.
H	10.63	10.35 »
N	3.02	3.22 »

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das in Alkohol gelöste Condensationsproduct vollzog sich beim gelinden Erwärmen ohne Schwierigkeit. Die Lösung wurde schliesslich in wässrige Salzsäure gegossen, worauf dann alsbald das Ganze zu einem Krystallbrei von seidenglänzenden Nadeln erstarrte. Dieselben wurden mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, im Vacuum getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{43}O_4N$. HCl.
Cl	7.23	7.56 pCt.

Erwärmt man dieses, schon durch viel Wasser zersetzbare Chlorhydrat mit Sodalösung auf dem Wasserbade, so scheidet sich der Tridecyllutidindicarbonsäureäthylester als Oel ab, welches in Aether aufgenommen durch Vacuumdestillation sehr leicht zu reinigen ist. Ohne merkliche Nebenproducte destillirt unter 10 mm fast alles bei 265° über (Therm. in Dampf bis 110°). Der Körper bildet so ein schwach gelb gefärbtes Oel, welches in einer gewöhnlichen Kältemischung auch nach einigem Verweilen nicht erstarrte. Die Elementarbestimmung bestätigte die erwartete Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{43}O_4N$
C	72.30	72.05 pCt.
H	10.30	9.93 »
N	3.12	3.32 »

Zur Verseifung wurde der Ester mit einem Ueberschuss von alkoholischem Kali während 2 Stunden gekocht, der Alkohol nahezu verjagt, mit Wasser verdünnt und nochmals erwärmt. Auf Zusatz von sehr viel Salzsäure entstehen dann nach kurzer Zeit in der Kälte feste Krusten der Chlorwasserstoffverbindung der Tridecyllutidindicarbonsäure. Dieselbe bildet ein an der Luft beständiges, in Alkohol sehr leicht lösliches Krystallpulver. Beim Erwärmen auf etwa 100° beginnt der Körper sich langsam zu zersetzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{35}O_4N$. HCl.
C	64.20	63.84 pCt.
H	9.55	8.94 »
Cl	8.37	8.58 »

Zur Darstellung des in letzter Linie gesuchten sehr hohen Pyridinhomologons, des Tridecyllutidins, $C_5NH_2(CH_3)_2(C_{13}H_{27})$, lässt sich dieses Chlorhydrat direct benutzen. Dasselbe wurde mit Natronkalk aus kleinen Retorten im Vacuum unter vorsichtig gesteigerter Erhitzung destillirt. Es ging hierbei ein wenig gefärbtes Oel über, welches bei der zweiten Rectification unter 13 mm den Sdp. 215—217°

hatte (Therm. in Dampf bis 111°). Die Analyse bestätigte die obige Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{35}N$
N	4.82	4.84 pCt.

Der Körper besitzt einen schwachen, aber immer noch charakteristischen Pyridingeruch. Beim Vermischen seiner weingeistigen, salzsauren Lösung mit alkoholischem Platinchlorid krystallisirt in der Kälte alsbald das leicht schmelzbare Platindoppelsalz in gelben Blättchen aus.

	Gefunden	Ber. für $(C_{20}H_{35}N.HCl)_2PtCl_4$
Pt	19.64	19.69 pCt.

Ein weiteres Studium dieses sehr hohen Pyridinhomologons wird zunächst nicht beabsichtigt, dagegen die Untersuchung des Myristinaldehyds in anderen Richtungen fortgesetzt.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

334. F. Krafft: Zur Synthese des Kyaphenins.

(Eingegangen am 8. Juli.)

Die im letzten Hefte dieser Berichte, S. 1446, enthaltene Darlegung des Herrn R. Otto veranlasst mich zu der Bemerkung, dass Herr von Hansen und ich in unserer Mittheilung: »Ueber eine neue Reihe von Tricyaniden«, nicht daran gedacht haben, die Priorität für etwas anderes als diese eine neue Reihe zu beanspruchen. Unsere Behauptung, dass in der neuen Körperreihe $(C_6H_5)_3C_3N_3(CnH_{2n+1})$ diejenige der bis dahin noch nicht erhaltenen normalen Tricyanide vorliege, bezieht sich lediglich auf die gerade damals bekannt gewordene isomere Reihe des Kyandiphenyläthins von E. von Meyer und wird in diesem Sinne wohl keinen Widerspruch erfahren. Mit unserer neuen homologen Reihe sind wir also genau im gleichen Falle, wie die Herren Otto und Voigt mit dem Cyanurtriäthyl, über welches sie Seite 91 ihrer citirten Arbeit von 1887 sagen: »Unsere Verbindung stellt somit das dem Kyaphenin vergleichbare Kyanäthin dar, ein Isomeres des durch Einwirkung von Natrium auf Cyanäthyl entstehenden und mit basischen Eigenschaften ausgestatteten Kyanäthins u. s. f.«

Völlig analog dem Ausgangsmaterial für das Cyanurtriäthyl, dem starren α-Dichlorpropionitril von Otto, ist übrigens auch das von Weddige 1886 charakterisirte polymere Trichloracetonitril, im Sinne der Nomenclatur von Pinner Perchlortrimethylkyanidin, $C_3N_3(CCl_3)_3$.

Zu obigem Missverständniss hat, wie ich denke, vor Allem der Rückhalt beigetragen, mit welchem Herr von Hansen und ich (S. 810) das Kyaphenin erwähnen, trotz der bekannten Synthese durch Klason. Die bezügliche Angabe von Klason (Journ. für prakt. Chem. 35, S. 84) lautet indessen wörtlich: »Der in Alkohol schwer lösliche Körper schmolz bei 124°, sublimirt hatte er den Schmelzpunkt 130—131°. Eine Elementaranalyse ergab genau die für Kyaphenin berechneten Zahlen. Es lag demnach zweifellos diese Verbindung vor u. s. f.« Der Schmelzpunkt des Kyaphenins liegt aber etwa 100° höher, wiederholt wurde er bei 231° angegeben, ich fand ihn gelegentlich bei 233°. Um festzustellen, dass in dieser Schmelzpunktsabweichung nur ein blosses Versehen vorliege, habe ich die Synthese des Kyaphenins durch Herrn C. E. Coates mit Cyanurchlorid, Jodbenzol und Natrium unter Zusatz von wenig Benzol wiederholen lassen. Mit diesen Ausgangsmaterialien verläuft die Reaction sehr leicht und rasch. Kyaphenin ist in der Fraction der Producte, welche unter 15 mm bei 280—290° destillirt, vorhanden und besitzt nach dem Auskochen mit Alkohol den Schmelzpunkt 233° und die erwartete Zusammensetzung: Gefunden 13.81 pCt. Stickstoff, Berechnet für $C_{21}H_{15}N_3$ = 13.59 pCt. Stickstoff. Das Hauptproduct der Reaction ist jedoch meistens auch hier, in Uebereinstimmung mit Herrn Klason, ein bei ca. 136° schmelzender Körper, also Diphenylcyanurchlorid. Dieses Product siedet unter ca. 15 mm bei 236—237°.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---

335. Eugen Bamberger und Sidney Williamson: Ueber β-Diäthylnaphtylamin und seine Hydrirungsproducte.

(XIV. Mittheilung über hydrirte Naphtylamine.)

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

(Eingegangen am 9. Juli.)

β-Diäthylnaphtylamin — eine in der Litteratur noch nicht beschriebene Base — haben wir in fast chemisch reinem Zustande von Hrn. Dr. Eduard Hepp in Biebrich erhalten, welchem auch an dieser Stelle unser herzlicher Dank ausgesprochen sei.

Wir unterzogen das technische Product einer fractionirten Destillation nach vorherigem Zusatz einiger Tropfen Essigsäureanhydrid,

und gewannen die reine Base als wasserhelles, zähflüssiges Oel, welches bei einem Barometerstand von 717 mm bei 316° unzersetzt siedet (Th. im D.). Es bräunt sich so schnell an der Luft, dass ein farbloses Präparat nur gewonnen wird, wenn man die Destillation in einem indifferenten Gasstrom oder im luftverdünnten Raum vornimmt. Die dunkle Färbung verschwindet beim Erhitzen, um beim Erkalten wiederzukehren. Die Analyse ergab:

0.2040 g gaben 0.1620 g Wasser und 0.6330 g Kohlensäure.

Ber. für $C_{10}H_7N(C_2H_5)_2$		Gefunden
C	84.42	84.62 pCt.
H	8.54	8.82 »

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_7 . N(C_2H_5)_2 , HCl$, in Wasser äusserst leicht löslich, scheidet sich aus der getrockneten und gut gekühlten ätherischen Lösung der Base beim Durchleiten von Salzsäuregas als weisses Krystallpulver aus, welches sich bei mikroskopischer Betrachtung in ein Aggregat kleiner, sechsseitiger, langgestreckter Täfelchen auflöst. Beim Verdunsten der wässrigen Lösung hinterbleibt es in der Regel als zäher Syrup, welcher nach kurzer Zeit zu wawellitartigen Nadelgruppen erstarrt. Der Schmelzpunkt liegt bei 175°.

0.2420 g (exsiccatortrocken) gaben 0.1452 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{17}N , HCl$		Gefunden
Cl	15.07	14.82 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{14}H_{17}N , HCl)_2PtCl_4$, fällt aus der Lösung des Chlorhydrats als hellgelber, krystallinischer Niederschlag vom Schmelzpunkt 95° aus. War das salzsaure Salz nicht ganz rein, so ist derselbe von halbfester, etwas harziger Consistenz, wird aber nach eintägigem Stehen hart und krystallinisch. Beim Kochen der wässrigen Lösung scheidet sich metallisches Platin ab.

0.1218 g gaben 0.0268 g Platin.

Ber. für $(C_{14}H_{18}NCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.14	23.97 pCt.

β-Diäthylnaphtylamin giebt mit Kaliumbichromat in schwefelsaurer Lösung einen hellgelben Niederschlag, welcher sich beim Erwärmen mit gelblich grüner Farbe auflöst. Eisenchlorid ruft in der Kälte keine Veränderung, in der Hitze Trübung hervor.

Erwähnenswerth ist das Verhalten der Base beim Erhitzen, welches zufällig bei Gelegenheit der Chlorbestimmung ihres salzsauren Salzes beobachtet wurde. Beim Glühen desselben mit Kalk destillirte ein bräunliches, nach kurzem Stehen blättrig krystallinisch erstarrendes Oel über. Wiederholung des Versuches in grösserem Maassstabe zeigte, dass dasselbe eine primäre Base darstellt, welche aus Ligroïn in silberweissen, atlasglänzenden Blättern krystallisirt und am Schmelzpunkt und sonstigen Eigenschaften unschwer als β-Naphtylamin erkannt wurde.

Die Analyse desselben ergab:

0.1860 g lieferten 0.1115 g Wasser und 0.57 g Kohlensäure.
0.1459 g lieferten 13.1 ccm Stickstoff bei 712 mm und 6.5° C.

	Ber. für $C_{10}H_9N$	Gefunden
C	83.91	83.57 pCt.
H	6.29	6.65 »
N	9.79	10.23 »

Der Bildungprocess, welcher verhältnisemässig glatt verläuft — aus 5 g Diäthylnaphtylaminchlorhydrat wurden nicht weniger als 2.5 g Naphtylamin erhalten — dürfte durch folgende Gleichung

$$C_{10}H_7 . N . C_4H_{10} = C_{10}H_7 . NH_2 + C_4H_8$$

auszudrücken sein, welche die Anwesenheit von Butylen in den reichlich bei dem Process entweichenden, brennbaren Gasen andeutet. Ein derartiger Vorgang würde genau der Zersetzung der Anisole bei höherer Temperatur entsprechen, welche — wie der Eine von uns [1]) vor mehreren Jahren gezeigt hat — für das Phenetol z. B. in der durch die Gleichung

$$C_{10}H_5 . O . C_2H_5 = C_6H_5 . OH + C_2H_4$$

veranschaulichten Weise verläuft.

Die Hydrirung des β-Diäthylnaphtylamins

verläuft entsprechend derjenigen des β-Dimethylnaphtylamins [2]), indem sich ein Gemenge alicyclischer und aromatischer Tetrahydrobasen bildet, in welchem die letztere erheblich überwiegt. Dadurch bestätigt sich also die schon früher geäusserte Vermuthung [3]), dass die Aufnahme additionellen Wasserstoffs im nichtsubstituirten Kern durch die Anwesenheit tertiärer Stickstoffgruppen begünstigt wird.

Die Hydrirung erfolgte nach bekannter Methode und unter bekannten Reactionserscheinungen. Das Gemisch der Hydrobasen, wie es aus amylalkoholischer und wässriger Schicht — letztere enthält sehr wenig — durch Dampfdestillation hervorgeht, siedet bei 282—295°. Durch Behandlung mit Kohlensäure in Ligroïnlösung wird es in seine Componenten zerlegt.

Das Carbonat des alicyclischen Tetrahydro-β-diäthylnaphtylamins bildet schneeweisse, lange Nadeln, welche an feuchter Luft rasch zerfliessen. Das Chlorhydrat, in Wasser leicht löslich, krystallisirt in glänzenden, dünnen Prismen. Die Base selbst bildet ein in den orga-

---

[1]) Bamberger, diese Berichte XIX, 1818.
[2]) Diese Berichte XXII, 1306.
[3]) Diese Berichte XXII, 1296.

nischen Solventien leicht, in Wasser schwer, in Natronlauge garnicht lösliches Oel, welches alle Gruppeneigenschaften alicyclischer Hydrobasen zeigt.

Während sich die alicyclische Componente nur in äusserst geringer Menge (kaum ein halbes Procent) bildet, ist die aromatische das Hauptproduct. Sie wird durch Fractioniren der in den Ligroïnmutterlaugen des Carbonats enthaltenen Substanz isolirt. Unter einem Druck von 709 mm destillirten bei

292°—296°	3.0 g
296°—297°	2.8 »
297°—299°	9.3 »
299°—301°	7.5 »
301°—303°	8.0 »
	30.6 g.

gewonnen aus 120 g β-Diäthylnaphtylamin neben grossen Mengen pechartiger Materie.

Durch wiederholtes Fractioniren gelang es die Hauptmenge in dem Intervall 297—299° anzusammeln, aus welchem die reine Hydrobase durch Destillation im Vacuum abgeschieden wurde.

Aromatisches Tetrahydrodiäthyl-β-naphtylamin siedet unter einem Druck von 16 mm bei 167°, von 709 mm bei 298°. Es stellt ein farbloses, an der Luft sich rasch bräunendes Oel dar, welches auch bei strenger Winterkälte nicht erstarrt. Seine Analyse ergab die für ein vierfach hydrirtes Product berechneten Zahlen:

0.1509 g lieferten 0.4579 g Kohlensäure und 0.1380 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{11}.N(C_2H_5)_2$		Gefunden
C	82.75	82.75 pCt.
H	10.34	10.16 »

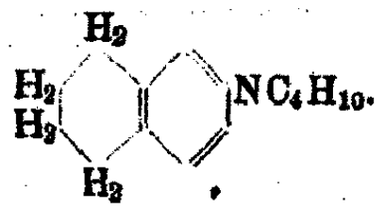
Die Base ist in Wasser schwer löslich und wird durch Natronlauge vollständig abgeschieden. Organische Solventien nehmen sie leicht auf.

Sie zeigt alle Eigenschaften aromatischer Hydrobasen. Salpetersaures Silber wird in alkoholischer Lösung momentan zu Metall reducirt, Platinchlorid in kochender salzsaurer Lösung ebenso. Kaliumbichromat und Schwefelsäure rufen eine ölige Trübung hervor, welche sich beim Erhitzen zu einer klaren, braunen Flüssigkeit auflöst. Eisenchlorid verändert die Lösung des Chlorhydrats in der Kälte nicht, in der Hitze wird dieselbe schmutzig dunkelbraun.

Die Combination mit p-Diazobenzolsulfosäure führt zu einem ponceaurothen Farbstoff.

Das salzsaure Salz, in Wasser ausserordentlich leicht löslich, scheidet sich als körnig krystallinischer Niederschlag aus, wenn man Salzsäuregas in die trockne, ätherische Lösung der Base leitet.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat liefert (bei 149.5° schmelzende) Adipinsäure, führt also zu derjenigen Formel, auf welche von vornherein aus dem gesammten Verhalten der Substanz geschlossen werden durfte:



---

336. L. W. Winkler: Die Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.

[Vorgelegt in der königl. ungar. Akademie der Wissenschaften von Hrn. Prof. C. v. Than am 24. Juni 1889.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

In meiner Abhandlung: »Die Bestimmung des im Wasser gelösten Sauerstoffs«[1]) ist es mir, wie ich glaube, gelungen, nachzuweisen, dass die von Bunsen bestimmten Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs, Stickstoffs und der Luft einer Correction bedürfen. Seither führten in dieser Richtung O. Pettersson und Clas Sondén[2]) Messungen aus, welche meine Bestimmungen theils bestätigen, theils mit neuen Angaben erweitern.

Der Zweck vorliegender Arbeit ist die genauere Bestimmung der Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser.

Der gelöste Sauerstoff wurde in bei verschiedenen Temperaturen (0—30° C.) mit Luft gesättigtem Wasser bestimmt, mit Anwendung der in meiner früheren Arbeit besprochenen jodometrischen Methode. Aus den erhaltenen Werthen wurde auf Grund des Gesetzes von Henry-Dalton der Absorptions-Coëfficient berechnet.

Zuvörderst wurde die zur Bestimmung des Sauerstoffs dienende Methode vervollkommnet. Der in den angewandten Reagentien gelöste Sauerstoff verursacht, — wie schon früher erwähnt wurde, — einen kleinen Fehler. Die dort angewandten Lösungen des Mangansalzes und des Natriumhydroxydes enthalten viel weniger Sauerstoff, als das mit Luft gesättigte Wasser, vermindern also die resultirenden Werthe;

---

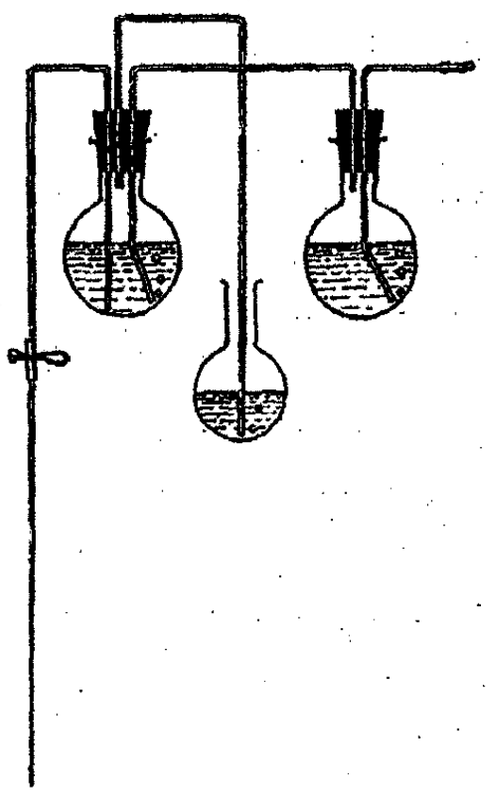
[1]) Diese Berichte XXI, 2843.

[2]) Svensk Kemisk Tidskrift I, S. 17.

die angewandte Salzsäure hingegen vergrössert dieselben in Folge ihres Sauerstoffgehaltes. Diese Fehler sind einander entgegengesetzt, doch ist der durch Salzsäure eingeführte Fehler etwas grösser, und somit sind meine älteren Bestimmungen um einige Zehntel-Procente zu gross. Wo es sich um eine schnell auszuführende, praktische Methode handelt, wäre es nicht am Platze, dieses kleinen Fehlers wegen die Sache zu compliciren; bei diesen Bestimmungen hingegen, welche auf grössere Pünktlichkeit Anspruch erheben wollen, dürfte dieser Fehler nicht vernachlässigt werden.

Die Reagentien wurden noch concentrirter als früher angewandt. 80 g Manganchlorid ($MnCl_2 . 4H_2O$) wurden in so viel Wasser gelöst, dass die Lösung 100 ccm betrug; die mit Kaliumjodid versetzte Natriumhydroxydlösung war annähernd zwölfmal normal. In diesen so zu sagen gesättigten Lösungen mögen blos Spuren von Luft gelöst sein. Um den durch die Salzsäure veranlassten Fehler zu eliminiren, wurde die Luft daraus durch Auskochen und Einleiten von Kohlensäure verdrängt. Hierzu diente folgender Apparat (Fig. 1):

Fig. 1.



Zwei Kochflaschen von ungefähr 100 ccm Inhalt enthielten circa 20 procentige Salzsäure und diente die eine zum Waschen der Kohlensäure, welche aus einem Apparate continuirlich sich entwickelte. Die zweite Kochflasche war mit einem dreifach durchbohrten Stopfen versehen, zum Zwecke des Einleitens von Kohlensäure und Ableitens unter Wasser, und endlich zum Aufnehmen eines rechtwinklig gebogenen, mit Quetschhahn versehenen Heberrohres, mittelst dessen beim Gebrauch die Salzsäure abgelassen wurde. Der Inhalt beider Kochflaschen wurde, nachdem längere Zeit ein Kohlensäurestrom durch den Apparat strich, aufgekocht, wo dann die absorbirte Kohlensäure aus der Flüssigkeit entwich und auch die gelöste Luft mit sich riss. Zur vollständigen Entfernung der Luft wurde die Sättigung und Auskochung einigemale wiederholt.

Beiläufig will ich bemerken, dass die Luft nur auf diese Weise aus der Salzsäure vollständig zu entfernen ist; beim einfachen Durchleiten von Kohlensäure und Nichtaufkochen der Flüssigkeit erreicht man selbst nach längerer Zeit kaum den erstrebten Zweck.

Die folgenden Versuche sollen beweisen, dass die Reagentien keinen gelösten Sauerstoff enthielten und somit keinen Fehler verursachten.

Zu diesem Zwecke wurden zwei Flaschen von ungefähr 200 ccm Inhalt benutzt, von welchen eine um genau 10 ccm grösser war. Sie wurden mit dem gleichen, mit Luft gesättigten Wasser gefüllt, alsdann wurde auf den Boden der kleineren Flasche 1—1 ccm, der grösseren 6—6 ccm der Reagenzlösungen mittelst einer langstieligen Pipette eingelassen. Nach dem Schütteln und Absitzen des Niederschlages wurden in die kleinere Flasche ungefähr 10, in die grössere circa 50 ccm der mit Kohlensäure gesättigten Salzsäure zugelassen und das ausgeschiedene Jod mit verdünnter Natriumthiosulfatlösung titrirt. In beiden Flaschen waren gleiche Mengen Wassers; wenn also die Reagentien keinen Fehler verursachen, so müssen innerhalb der Grenze der Versuchsfehler gleiche Mengen Thiosulfatlösung aufgehen. Dass es sich thatsächlich so verhält, beweisen die folgenden Versuche:

Grössere Flasche:	Kleinere Flasche:
37.05 ccm	37.05 ccm
36.70 »	36.75 »
38.05 »	38.05 »
37.30 »	37.40 »

Weiterhin nahm ich auch wahr, dass der Sauerstoffgehalt des mit Luft gesättigten Wassers, gleichviel wie man auch dieses durchschüttle, nicht unabhängig ist von der Höhe der Wassersäule, somit diese in Rechnung gezogen werden muss. Es empfiehlt sich am besten die Löslichkeit der Gase auf eine Wassersäule von der Höhe = 0 zu beziehen. Die Endresultate meiner Arbeit sind alle darauf reducirt. Genügende Pünktlichkeit gewährt es, den halben Druck der Wassersäule zum Barometerstand zu addiren und diese Summe als den Luftdruck zu betrachten. Es ist vortheilhaft, zur Sättigung des Wassers mit Luft ein Gefäss zu wählen, in welchem die Höhe der Wassersäule nicht bedeutend ist und ferner die Proben thunlichst aus der Mitte des ganzen Wasserquantums zu nehmen. Hierdurch wird der vom Wasserdruck verursachte Fehler auf ein Minimum reducirt. Bei meinen früheren vorläufigen Bestimmungen liess ich den Druck der Wassersäule (circa 10 cm) ausser Acht; es sind dafür auch die bei den jetzigen, genaueren Bestimmungen erhaltenen Werthe etwas kleiner. Die Bestimmungen selbst wurden in folgender Weise ausgeführt:

Es wurde ein Ballon von circa 4 L Inhalt, dessen Hals ein dreifach durchbohrter Kautschukstopfen verschloss, mit sorgfältig destillirtem Wasser halb gefüllt. In dem Stopfen waren 2 kurze, gerade Röhren und ein längeres, gebogenes Rohr befestigt (siehe Fig. 2); durch letzteres wurde reine Luft in das Wasser geleitet und der Inhalt

des Ballons von Zeit zu Zeit gut durchgeschüttelt. Die Luft wurde im Freien in einem mit Wasser gefüllten Than'schen Gasometer gesammelt und in einigen Liebig'schen Kugelapparaten durch Natriumhydroxyd und verdünnte Schwefelsäure von ihrem Gehalte an Kohlensäure, salpetriger Säure resp. Ammoniak gereinigt. Der Ballon selbst befand sich, um die Constanz der Temperatur zu sichern, in einem grossen Wasserbade.

Fig. 2.

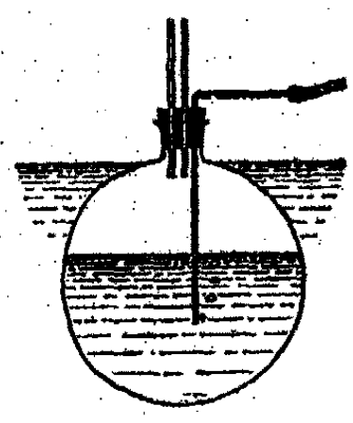
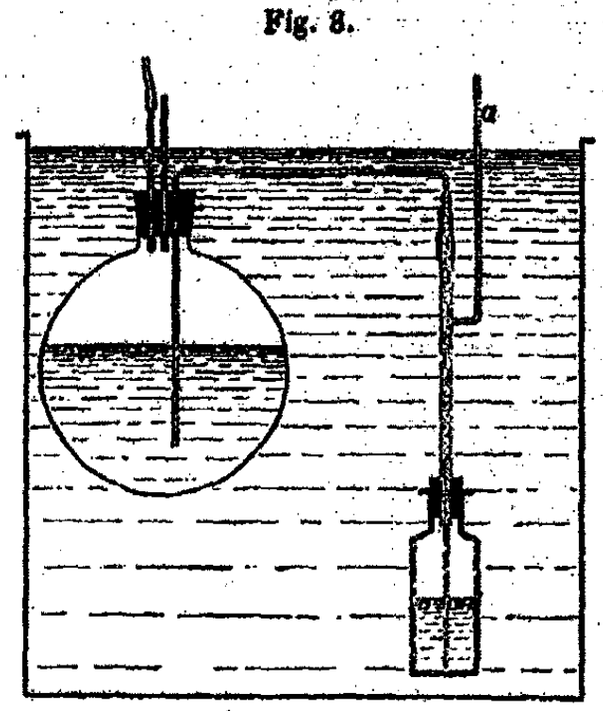


Fig. 3.



Nachdem eine vollständige Sättigung des Wassers mit Luft anzunehmen war, wurde der Barometerstand abgelesen und eine der kurzen Röhren mit dem Gasometer verbunden, der Inhalt des Ballons nochmals geschüttelt und das Wasser endlich nach einer kleinen Weile in sorgfältig calibrirte Flaschen eingelassen. Die Zeichnung (siehe Fig. 3) ist — glaube ich — deutlich genug, um diesen Vorgang zu veranschaulichen. Ich bemerke nur noch, dass die calibrirten Flaschen schon vorher im Wasserbade standen, um dessen Temperatur anzunehmen. Ein momentanes Ansaugen an der Röhre *a* leitet die Thätigkeit des Hebers ein, und das Wasser fliesst ruhig in die Flasche. Die ganze Construction wurde nun nach Nothwendigkeit im Wasserbade gehoben, die Flasche geöffnet und die Temperatur des in ihr enthaltenen Wassers noch dortselbst bestimmt. (Zu Temperaturmessungen diente ein geprüftes, aus Jenenser Normalglas von Geissler's Nachfolger verfertigtes Thermometer.) Hierauf wurden mittelst langstieliger Pipetten die Reagentien in die Flasche eingeführt, und zwar 0.50—0.50 ccm. Durch Abzug von 1 ccm vom bekannten Gehalte der Flaschen erhält man die zum Versuche verwendete Wassermenge. Auf diese Weise wurden 2—3 Proben genommen, hernach abermals ½—1 Stunde lang Luft durch das Wasser geleitet und wieder 2—3 Flaschen in gleicher Weise beschickt.

Ursprünglich war die Höhe der Wassersäule 11 cm (4.1 mm Queckeilber), in der zweiten Serie aber 9 cm (3.3 mm Queckeilber). Der Inhalt der Flaschen wurde durch zeitweiliges Schütteln innig gemengt [1]). Die Titrirung erfolgte erst nach 24 Stunden und wurden die Flaschen von der Luft derart abgeschlossen, dass sie mit den Stopfen nach abwärts in ein mit Wasser gefülltes Bechergläschen getaucht, hernach sammt diesem wieder aufrecht gestellt wurden (Fig. 4). Eigene Versuche überzeugten mich von der genügenden Sicherheit dieses Verschlusses.

Fig. 4.

Nach 24 Stunden wurden auf den Boden jeder Flasche 5 ccm luftfreie Salzsäure fliessen gelassen. Die weitere Behandlung war hierauf die in meiner citirten Abhandlung beschriebene.

Da, wie schon oben erwiesen, die Anwendung einer zehnfachen Menge der Reagentien einen Fehler nicht nachweisen lässt, ist also an einen Fehler bei Anwendung dieser Reagensmengen nicht zu denken. Die Titrirung geschah aus einer genau calibrirten Gay-Lussac-Bürette mit circa $^1/_{100}$ Normalthiosulfatlösung, welche auf Jod (nach Stas' [2]) Vorschrift gereinigt) eingestellt war. In der

---

[1]) In meiner ersten Abhandlung bemerkte ich, dass bei grossem Ueberschusse der Reagentien der Niederschlag sich rascher absetze. Zur Ergänzung füge ich hinzu, dass, wenn ein rasches Absetzen des Niederschlages erwünscht ist, man auch darauf achten muss, dessen flockige Beschaffenheit zu bewahren. Schüttelt man die Flaschen längere Zeit hindurch, so verliert der Niederschlag die erwähnte flockige Beschaffenheit, wird pulverig und setzt sich dann sehr langsam ab. Bei rascher Ausführung von Bestimmungen empfiehlt sich daher folgendes Verfahren: nach dem Beschicken mit den Reagentien wird die Flasche einige Male heftig gewendet (wobei natürlich der Stopfen fest zu halten ist) und darauf sich selbst überlassen. Schon nach einigen Minuten setzt sich der Niederschlag, und der obere Theil der Flasche ist fast völlig klar. Sollte aber in diesem Falle die klare Flüssigkeit nicht farblos, sondern bräunlich sein, so wendet man die Flasche nochmals ruhig um. Nur selten wird es nöthig sein, dies nochmals zu wiederholen. Wenn möglichste Pünktlichkeit zu erreichen ist und die Zeit nicht drängt, so verfährt man, wie oben gesagt.

[2]) Untersuchungen etc. von J. S. Stas, übersetzt von Aronstein, S. 137.

Reinigung des Jodes wich ich von Stas' Vorschrift nur darin ab, dass ich das Jod nicht über Baryumoxyd, welches in genügender Reinheit mir nicht zu Gebote stand, sublimirte, sondern über reines Calciumoxyd, erhalten durch ½stündiges Glühen von Calciumoxalat an der Gebläselampe. Ich glaube, dass das übrigens auch über Calciumnitrat getrocknete Jod, auf diese Weise behandelt, auch trocken und frei von Jodwasserstoff war.

Die bei verschiedenen Barometerständen ausgeführten Messungen wurden mit folgender Formel überrechnet, um jene Menge Sauerstoff (*C*) zu finden, welche das Wasser bei normalem Barometerstand gelöst enthält:

$$C = A \frac{760 - f}{B + d - f}$$

In dieser Formel bedeutet *A* die in 1000 ccm Wasser gefundene Menge Sauerstoff, *B* den Barometerstand, *f* die Tension des Wasserdampfes, *d* die Hälfte des Druckes der Wassersäule. Die Bestimmungen sind in folgenden Tabellen angeführt:

t Grad C.	Barometerstand auf 0° reducirt mm	Wasser in ccm	Thiosulfatlösung	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm	In 1000 ccm im Mittelwerth	In 1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometerstand
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.059462 ccm Sauerstoff						
0.10	746.7	232.1 230.7 229.0	39.09 38.88 38.64	10.0145 10.0212 10.0332	10.0230	10.1466
0.15	747.1	239.8 219.2 251.9	40.37 36.85 42.39	10.0103 9.9962 10.0063	10.0043	10.1331
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.059215 ccm Sauerstoff						
0.15	757.9	232.1 230.7 229.0	39.88 39.68 39.38	10.1745 10.1848 10.1829	10.1807	10.1538
0.20	757.9	239.8 219.2	41.21 37.58	10.1762 10.1519	10.1641	10.1480
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.058710 ccm Sauerstoff						
5.20	753.5	232.1 230.7 229.0	34.88 34.63 34.43	8.8229 8.8129 8.8270	8.8209	8.8491
5.20	753.5	239.8 239.6	36.06 36.01	8.8285 8.8236	8.8261	8.8637

t Grad C.	Barometerstand auf 0° reducirt mm	Wasser in ccm	Thiosulfatlösung	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm	In 1000 ccm im Mittelwerth	In 1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometerstand
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.058142 ccm Sauerstoff						
5.65	748.1	232.1 230.7 229.0	34.53 34.33 34.11	8.6499 8.6520 8.6604	8.6541	8.7435
5.65	749.0	239.8 219.2	35.71 32.62	8.6583 8.6523	8.6553	8.7447
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.059932 ccm Sauerstoff						
9.95	747.6	232.1 230.7 229.0	30.28 30.09 29.79	7.8059 7.8169 7.7964	7.8064	7.8937
9.95	747.6	239.8 219.2	31.21 28.49	7.8002 7.7895	7.7949	7.8905
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.059752 ccm Sauerstoff						
9.95	742.8	232.1 230.7 229.0	29.99 29.89 29.69	7.7207 7.7416 7.7469	7.7364	7.8738
9.90	742.8	239.8 219.2 251.9	31.02 28.34 32.65	7.7294 7.7252 7.7448	7.7331	7.8789
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057168 ccm Sauerstoff						
14.80	749.1	232.1 230.7 229.0	28.52 28.30 28.16	7.0247 7.0128 7.0299	7.0237	7.0882
14.80	749.5	239.8 219.2 251.9	29.44 26.91 30.87	7.0185 7.0182 7.0059	7.0142	7.0824
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.054781 ccm Sauerstoff						
14.70	740.3	232.1 230.7 229.0	29.39 29.19 28.94	6.9367 6.9313 6.9230	6.9303	7.0780
14.80	739.8	239.8 219.2	30.27 27.65	6.9150 6.9101	6.9126	7.0725

t Grad C.	Barometerstand auf 0° reducirt mm	Wasser in ccm	Thiosulfatlösung	In 1000 ccm Wasser, Sauerstoff ccm	In 1000 ccm im Mittelwerth	In 1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometerstand
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057356 ccm Sauerstoff						
19.85	749.7	230.7 232.1 232.3	25.41 25.61 25.66	6.3174 6.3287 6.3356	6.3272	6.3805
19.80	750.1	239.8 251.9	26.41 27.80	6.3168 6.3299	6.3234	6.3801
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057226 ccm Sauerstoff						
19.80	737.8	230.7 232.1 232.3	25.07 25.22 25.26	6.2187 6.2182 6.2227	6.2199	6.3752
20.05	737.4	239.8 219.2 251.9	25.91 23.63 27.21	6.1832 6.1690 6.1814	6.1779	6.3428
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.058147 ccm Sauerstoff						
24.75	749.9	232.1 230.7	22.80 22.70	5.7120 5.7214	5.7167	5.7686
24.85	749.9	239.8 219.2 239.6	23.53 21.51 23.53	5.7056 5.7059 5.7103	5.7073	5.7605
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057831 ccm Sauerstoff						
29.75	747.9	232.1 230.7 229.0	20.98 20.83 20.68	5.2275 5.2216 5.2225	5.2239	5.2819
29.80	747.9	239.8 239.6	21.71 21.61	5.2357 5.2159	5.2258	5.2897
1 ccm Thiosulfatlösung = 0.057171 ccm Sauerstoff						
30.00	751.0	232.1 230.7 229.0	21.08 20.98 20.83	5.1924 5.1992 5.2003	5.1973	5.2325
29.90	751.2	239.8 219.2 239.6	21.91 19.99 21.91	5.2236 5.2137 5.2279	5.2217	5.2614

Aus diesen Daten wurden, auf Grund des Henry-Dalton'schen Gesetzes mit Berücksichtigung des partialen Druckes des Sauerstoffs in der Luft (20.96 pCt.), sowie der Tension des Wasserdampfes die Löslichkeit und der Absorptions-Coëfficient des Sauerstoffgases berechnet.

Jene Menge eines Gases (red. auf 0° und 760 mm Druck), welche von der Volumeinheit einer Flüssigkeit beim Barometerstande 760 mm gelöst wird, heisst die Löslichkeit (β') des betreffenden Gases; jene Menge hingegen, welche von einer Flüssigkeit aufgenommen wird, wenn der Druck des Gases selbst, ohne die Tension der Flüssigkeit 760 mm beträgt, nennen wir den Absorptions-Coëfficienten (β) des betreffenden Gases. In beiden Definitionen ist eine Flüssigkeitssäule von der Höhe = 0 zu verstehen.

Die Mittelwerthe und die daraus berechneten Absorptions-Coëfficienten von in der Nähe von 0, 10, 20 und 30° ausgeführten Bestimmungen sind die folgenden:

bei	0.15° C.	10.1454	0.048702
»	9.94 »	7.8842	0.038073
»	19.88 »	6.3697	0.031098
»	29.88 »	5.2664	0.026209.

Mit Benutzung letzterer berechnet sich folgende viergliedrige Interpolationsformel, welche somit die zwischen 0° und 30° liegenden Werthe des Absorptions-Coëfficienten des Sauerstoffes angiebt:

$$\beta = 0.04890 - 0.0013413\,t + 0.0000283\,t^2 - 0.00000029534\,t^3.$$

Aus β erhält man β' durch folgende Gleichung:

$$\beta' = \beta \frac{760 - f}{760}.$$

Jene Menge des Sauerstoffs endlich, welche beim normalen Barometerstande mit Luft gesättigtes Wasser enthält, erhält man durch Multiplication von 209.6 in β'. Alle diese Werthe finden sich verglichen mit Bunsen's Angaben in folgender Tabelle zusammengestellt:

t Grad C.	Absorptions-Coëfficienten nach Bunsen	β	β'	$\beta' . 209.6$
0	0.04114	0.04890	0.04860	10.187
1	0.04007	0.04759	0.04728	9.910
2	0.03907	0.04633	0.04601	9.643
3	0.03810	0.04512	0.04479	9.387
4	0.03717	0.04397	0.04362	9.142
5	0.03628	0.04286	0.04250	8.907
6	0.03544	0.04181	0.04142	8.682
7	0.03465	0.04080	0.04040	8.467
8	0.03389	0.03983	0.03941	8.260

t Grad C.	Absorptions-Coëfficienten nach Bunsen	β	β'	$\beta' . 209.6$
9	0.03817	0.03891	0.03847	8.063
10	0.03250	0.03802	0.03756	7.873
11	0.03189	0.03718	0.03670	7.692
12	0.03133	0.03637	0.03587	7.518
13	0.03082	0.03560	0.03507	7.352
14	0.03034	0.03486	0.03431	7.192
15	0.02989	0.03415	0.03358	7.038
16	0.02949	0.03347	0.03288	6.891
17	0.02914	0.03283	0.03220	6.750
18	0.02884	0.03220	0.03155	6.614
19	0.02858	0.03161	0.03093	6.482
20	0.02838	0.03103	0.03032	6.356
21		0.03048	0.02974	6.233
22		0.02994	0.02917	6.114
23		0.02943	0.02862	5.999
24		0.02893	0.02808	5.886
25		0 02844	0.02756	5.776
26		0.02797	0.02705	5.669
27		0.02750	0.02654	5.564
28		0.02705	0 02605	5.460
29		0.02660	0.02556	5.357
30		0.02616	0.02507	5.255

Die bei 5, 15, 25° ausgeführten Bestimmungen wurden bei der Berechnung der Interpolationsformel nicht in Betracht genommen. Die folgenden Zahlen zeigen, dass die mit Hülfe der Interpolationsformel berechneten und die experimentell gefundenen Werthe gut übereinstimmen, was die Richtigkeit der Bestimmungen beweist.

1000 ccm Wasser bei 760 mm Barometerstand mit Luft gesättigt enthalten Sauerstoff:

	Gefunden	Berechnet	Differenz
5.20° C.	8.856 ccm	8.862	+ 0.006 = 0.07 pCt.
5.65 »	8.744 »	8.761	+ 0.017 = 0.20 »
14.78 »	7.080 »	7.072	— 0.008 = 0.11 »
24.80 »	5.762 »	5.798	+ 0.036 = 0.63 »

Aus diesen Angaben können wir auch auf die Pünktlichkeit der Bestimmungen schliessen. Da das Vorhandensein eines absoluten Fehlers bei diesen Messungen nicht anzunehmen ist, so dürften die mit Hülfe der Interpolationsformel berechneten Werthe zwischen 0 und

20° bis auf 0.1 — 0.2 pCt., die zwischen 20 und 30° bis 0.5 pCt. als richtig betrachtet werden.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. C. v. Than, spreche ich auch diesmal für seine werthvollen Rathschläge meinen aufrichtigsten Dank aus.

Aus dem chem. Univ.-Labor. des Prof. C. v. Than in Budapest.

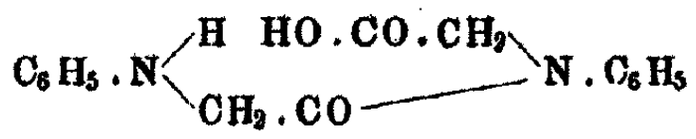
---

337. C. A. Bischoff: Zur Geschichte der Piperazine.

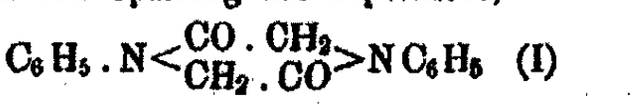
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

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

Als ich im vorigen Jahre[1]) eine vorläufige Mittheilung machte über sauerstoffhaltige Piperazine, war dazu die unmittelbare Veranlassung eine Angabe Rebuffat's, dass er mit dem Studium einer Säure $C_{16}H_{16}N_2O_3$ sich beschäftige und dass er für dieselbe die Constitutionsformel



beanspruche. Dieselbe Formel habe ich auf Grund der Bildung der betreffenden Substanz (diese Berichte XXI, 1259) jenem Körper zuerkannt, welcher durch Spaltung des Piperazins,

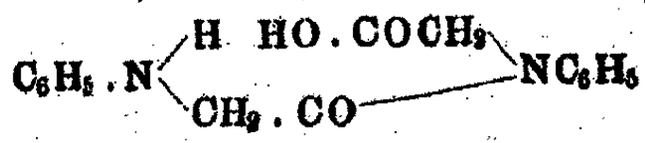


entstand und welcher auch in den Nebenproducten enthalten war, die bei der Darstellung des genannten Piperazins auftraten.

Kurze Zeit darauf erschienen einige vorläufige Mittheilungen von Widman und Abenius[2]), in welchen abermals von einer Säure die Rede ist, der von den genannten Forschern dieselbe Formel zuertheilt wird. Unterdessen war mir die Originalabhandlung Rebuffat's[3]) zugänglich geworden, und ich gewann alsbald die Ueberzeugung, dass die drei Säuren, denen dieselbe Constitution zuertheilt wurde, alle verschieden von einander sind. Zur Festigung dieser Ueberzeugung war es nothwendig, die Substanzen direct mit einander zu vergleichen, und ich habe daher meinen Assistenten Hrn. Hausdörfer damit be-

[1]) Diese Berichte XXI, 1257.
[2]) Diese Berichte XXI, 1662.
[3]) Gazz. chim. XVII, 231.

auftragt, die Versuche von Rebuffat sowohl als von Abenius zu wiederholen, worüber weiter unten berichtet wird. Die betreffende Untersuchung hat als unzweifelhaft ergeben, dass die Säure Rebuffat's im reinen Zustande höher schmilzt, als der Genannte angiebt, nämlich zwischen 211 und 213°, und dass dieselbe nicht die Constitution



besitzt, sondern als

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2 . COOH\\CH_2 . CO . NHC_6H_5\end{matrix}$$

aufgefasst werden muss. Dieser Säure, von der im Folgenden mehrere Derivate beschrieben sind, entspricht endlich ein zweites »Diketopiperazin«,

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2CO\\CH_2CO\end{matrix}>NC_6H_5 \quad (II)$$

welches als structurisomer mit dem oben genannten anzusehen ist.

Bei der Wiederholung der Abenius'schen Versuche, das Piperazin (I) zu spalten, hatte sich zunächst ergeben, dass beim Kochen mit alkoholischem Kali in der Weise, wie dies von Abenius und Widman [1]) später ausführlicher für die Spaltung des entsprechenden Orthotolylderivates vorgeschrieben wurde, der Piperazinring ziemlich glatt bis zum Phenylglycin,

$$C_6H_5 . NH . CH_2COOH$$

gespalten wird. Da letzteres bei 126—127 schmilzt, Abenius für seine Spaltungssäure den Schmelzpunkt 129—130° angiebt, über die Analyse des Körpers jedoch keine Mittheilung macht, so lag die Vermuthung nahe, Abenius hätte durch Spaltung des Piperazins Phenylglycin erhalten und damit wäre dann die Verschiedenheit der drei Säuren erklärbar gewesen. Dem ist aber nicht so. Die Abenius'sche Säure ist in der That vom Phenylglycin wesentlich verschieden und muss nach dem weiter unten von Hrn. Hausdörfer Mitgetheilten zu Folge ihrer verschiedenen Darstellungsweisen als Phenylglycinylphenylglycin

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2COOH\\CO . CH_2NHC_6H_5\end{matrix}$$

aufgefasst werden.

Es fehlt zur Zeit nun noch die Erklärung der Natur der von mir und später auch von Hrn. Hausdörfer mehrfach erhaltenen Säure, der wir dieselbe Constitution geben zu müssen glaubten. Der Unterschied der Eigenschaften beider Substanzen tritt namentlich im Aussehen, in den Löslichkeitsverhältnissen und den Schmelzpunkten her-

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 38, 299.

vor und ist so prägnant, dass an Beimengungen und Verunreinigungen absolut nicht gedacht werden kann. Trotz vieler Versuche ist es nicht gelungen, die Rebuffat'sche oder Abenius'sche Säure in unserer rohen Säure nachzuweisen.

Zur Beurtheilung dieser wichtigen Frage ist es indess nothwendig, darauf hinzuweisen, dass auch die Piperazine, welche ich früher beschrieb, nicht identisch zu sein scheinen mit denen, welche von Widman und Abenius dargestellt worden sind. Da die Aufklärung dieser Punkte sehr gut durchgeführt werden konnte, ohne dass eine Collision der Arbeiten zu befürchten war, so habe ich mich brieflich mit Hrn. Widman über die Fortführung der Arbeiten verständigt und möchte im Folgenden auszugsweise über den gegenwärtigen Stand der Untersuchung berichten, da neuerdings auch von anderer Seite die Piperazingruppe berührt worden ist.

Nachdem die dankenswerthen Vorschläge Widman's: »Zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten[1])« erschienen waren, suchte ich brieflich auch mit dem genannten Herrn eine Verständigung über die Benennung der gesättigten Ringe

zu erzielen. Da die im Folgenden beschriebenen Substanzen alle von dem angegebenen Typus sich ableiten lassen, müsste ich mit der Annahme des Namens »Piazine« stets die Zusätze Hexahydro, Tetrahydro u. s. w. machen. Ich halte es daher für gerathener, für die gesättigten Verbindungen den Ausdruck Piperazine beizubalten, mit Piperazin speciell die obenstehende Verbindung zu bezeichnen[2]), dagegen nach Widman's Vorschlag den Eintritt eines Sauerstoffatoms für die zwei Wasserstoffatome der Methylengruppe mit »Aci« zu benennen. Um endlich auch die Isomeren kurz bezeichnen zu können, schlage ich vor, die Reste oder Atome, welche die Imidwasserstoffe vertreten, ohne Präfix in dem combinirten Namen vorauszustellen; also:

Phenylpiperazin

Diphenylpiperazin,

dagegen die Substitutionsstelle der Kohlenstoffatome in folgender Weise kenntlich zu machen:

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 38, 185.

[2]) Merz, diese Berichte XX, 268.

Danach sind die im Folgenden beschriebenen Diphenyldiacipiperazine:

I. $C_6H_5 . N<\begin{matrix}CO . CO\\CH_2CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$ Diphenyl-α-β-diacipiperazin

II. $C_6H_5N<\begin{matrix}CO . CH_2\\CO . CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$ Diphenyl-α-δ-diacipiperazin

III. $C_6H_5 . N<\begin{matrix}CO . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}>NC_6H_5$ Diphenyl-α-γ-diacipiperazin.

Nachdem ich die verschiedenen Methoden kennen gelernt hatte, welche zur Darstellung der drei structurisomeren Diacipiperazine führten, hatte sich als einziger Anhaltspunkt zur Beurtheilung der vermuthlichen Existenz zweier Substanzen von der Formel III ergeben, dass die löslicheren und leichter krystallisirenden Modificationen erhalten werden, wenn die Einwirkung des bei den Reactionen auftretenden Chlorwasserstoffs verhindert wird. Welche Rolle dem letzteren zuzuertheilen ist, darüber werde ich später, wenn die diesbezüglichen Versuche weitergeführt sind, mich aussprechen. Die Bearbeitung dieses Kapitels ist in sofern mit grossen Schwierigkeiten verknüpft, als die vermuthlich isomeren Piperazine nur schwierig zu reinigen sind. Die Reinigung derselben ist namentlich dadurch erschwert, dass die Körper, wie ich früher schon erwähnte, meist amorph sind und aus den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur durch Fällung (nicht durch Verdunstenlassen) in fester Form erhalten werden können. In den folgenden Abhandlungen habe ich auszugsweise die bis jetzt im analysenreinen Zustand erhaltenen Piperazine zusammengestellt. An anderer Stelle soll später die ausführlichere Beschreibung der Darstellungsmethoden und des Verhaltens der Körper erfolgen.

---

338. C. A. Bischoff: Ueber hydrirte Piazine der aromatischen Reihe.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

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

Meine ursprüngliche Absicht, das Piperazin selbst einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, habe ich aufgegeben, seit die interessanten Beziehungen dieser Base zum Spermin bekannt geworden sind und Hr. Ladenburg selbst diesbezügliche Versuche angekündigt hat. Ich beschränkte mich seitdem, um Collisionen zu vermeiden, auf

das Studium der am Stickstoff mit aromatischen Resten verbundenen Piperazine. Das erste Glied dieser Reihe ist das Diphenylpiperazin:

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$$

welches, wie ich schon früher erwähnte, von A. W. Hofmann im Jahre 1859 dargestellt wurde. Die schlechte Ausbeute, welche Hofmann und später [1]) Morley trotz Verbesserungen des Verfahrens erzielten, liess es anfangs wenig aussichtsreich erscheinen, die zur Untersuchung nothwendigen grösseren Quantitäten der aromatischen Piperazine zu erhalten.

Durch zahlreiche Versuche, an denen namentlich auch mein Assistent, Hr. Dr. Nastvogel, einen wesentlichen Antheil hat, ist es jedoch gelungen eine Methode auszuarbeiten, welche es gestattet, in kurzer Zeit die grössten Quantitäten der gewünschten Basen in reinem Zustand zu erhalten. Die Reaction, welche sich nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5 . NH_2 + \begin{matrix}BrCH_2CH_2Br\\BrCH_2CH_2Br\end{matrix} + H_2NC_6H_5$$
$$= C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5 + 4HBr$$

abspielen soll, verläuft nämlich dann am glattesten, wenn man genau die der Gleichung entsprechenden Mengen aufeinander einwirken lässt und den Bromwasserstoff, welchen Hofmann u. A. durch einen Ueberschuss an Base zu binden suchten (wodurch die Entstehung der secundären Basen gefördert wurde), durch die berechnete Menge geglühten Natriumcarbonates oder durch Natriumacetat bindet. Die Reaction verläuft ohne Bildung von Schmieren in verhältnissmässig kurzer Zeit, wenn nur dafür gesorgt wird, dass das Gemisch von Salz, Base und Bromid gehörig durch Rühren bewegt wird und dass sich im Anfang das Bromid in einem Kühlrohr condensiren kann. Die Temperaturen schwanken je nach der Natur der Base zwischen 120 und 160°, sind also durch Anwendung eines Oelbades leicht zu erreichen. Durch Auskochen mit Wasser werden die Condensationsproducte aschenfrei, durch Umkrystallisiren aus einem geeigneten Lösungsmittel chemisch rein erhalten.

Das Diphenylpiperazin (Hofmann's Diäthylendiphenyldiamin), $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$, wurde in einer Ausbeute von 80 pCt. der von der Theorie geforderten Menge erhalten. Der Körper zeigt die von Hofmann und Morley angegebenen Eigenschaften. Nur der Schmelzpunkt des reinen Präparates liegt 6° höher, nämlich

[1]) Diese Berichte XII, 1795.

bei 163.5°. Zur Reinigung löst man den Körper am besten in Chloroform und fällt durch Alkohol.

	Berechnet	Gefunden	
C	80.7	80.7	81.0 pCt.
H	7.6	7.5	7.9 »

Aus später zu entwickelnden Gründen schien es nothwendig, zu untersuchen, ob bei den Piperazinen die Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode der Gefrierpunktserniedrigung zuverlässige Zahlen ergebe. In verschiedenen Concentrationen wurden folgende Werthe erhalten:

Berechnet	Gefunden (in Eisessig)	(in Benzol)
238	264.6—263.9—277.6	252.2—221.7

Besondere Mühe verwandte ich auf die Untersuchung der Nebenproducte. Der Umstand, dass im Anfang der Schmelzpunkt der analysenreinen Substanz in der That, wie Hofmann und Morley angaben, bei 157° lag, liess die Beimengung eines niedriger schmelzenden ähnlich zusammengesetzten Körpers vermuthen. Letzteren zu finden, wäre um so interessanter gewesen, als das Diphenylpiperazin eine gewisse Aehnlichkeit in seiner Constitutionsformel mit der Tetrahydroterephtalsäure zeigt. Die naheliegende Vermuthung, es könnten hier ähnliche Verhältnisse mitspielen, wie sie neuerdings durch A. v. Baeyer bekannt geworden sind, veranlassten mich, sehr grosse Quantitäten der Base zu verarbeiten. Dabei ergab es sich, dass die Erniedrigung des Schmelzpunktes jedenfalls nicht von der secundären Base (Schmp. 65°)

$$C_6H_5 . NH . CH_2CH_2 . NHC_6H_5$$

veranlasst wird, die sich nach dem Hofmann'schen Verfahren als Hauptproduct bildet, nach meinem Verfahren aber überhaupt nicht als Nebenproduct auftritt. Als in minimaler Menge fassbarer niedrig schmelzender Körper wurde durch zahlloses Fractioniren schliesslich eine basische Substanz isolirt, die constant zwischen 122 und 123° schmolz, deren Menge aber eine nähere Untersuchung nicht zuliess.

Von Interesse erschien mir der Vergleich der genannten tertiären Base mit dem Dimethylanilin. Morley hat schon gezeigt, dass das Diphenylpiperazin zwei Nitrosogruppen aufzunehmen vermag, und dass durch Reduction das Paradiamidoproduct

$$NH_2 . C_6H_4 N<\begin{matrix}CH_2 CH_2\\CH_2 CH_2\end{matrix}>NC_6H_4 NH_2$$

entsteht. Da es mir gelang, auch die Schwierigkeiten zu umgehen, welchen Morley bei der Isolirung des Nitrosokörpers begegnete, so verfügte ich bald über beträchtliche Quantitäten des wichtigen Diamidokörpers.

Wie ich fand, läßt sich das Diphenylpiperazin leicht mit Diazosulfosäuren zu Azofarbstoffen combiniren. So reagirt dasselbe mit diazotirter Sulfanilsäure in Mengen, welche auf ein Molekül Piperazin zwei Moleküle der Diazoverbindung beanspruchen. Der Farbstoff:

$$NaSO_3 . C_6H_4N : N . C_6H_4N < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > N C_6 H_4 N : N . C_6 H_4 . SO_3 Na$$

stellt ein gelbes Pulver dar, welches in Wasser schwerer löslich ist als Helianthin, Seide und Wolle viel reiner gelb färbt als dieses und sich namentlich vom Helianthin dadurch unterscheidet, dass Essigsäure keinen Umschlag in Violett herbeizuführen vermag.

In analoger Weise liess sich das Piperazin mit der Diazoverbindung der α-Naphtylaminsulfosäure verkuppeln. Hierbei wurde ein Tetrazofarbstoff erhalten, der Wolle und Seide echt bordeauxroth färbte und auch von Mineralsäuren nicht mehr in der Nuance verändert wurde. Auch hier reagirten beide Benzolreste zur Verbindung:

$$NaSO_3 . C_{10}H_6N : N . C_6H_4N < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > N . C_6H_4N : N . C_{10}H_6 . SO_3Na.$$

Ungebeizte Baumwolle färben diese Disazoverbindungen nicht.

Diazotirt man dagegen das oben beschriebene Paradiamidodiphenylpiperazin (Schmp. 221°), so werden durch Combination mit einzelnen Naphtylamin- und Naphtolsulfosäuren Farbstoffe erhalten, welche auch die Eigenschaft besitzen, ungebeizte Baumwolle echt zu färben.

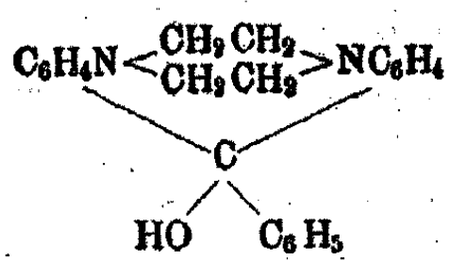
Ein schönes Blauviolett erzeugt auf Baumwolle z. B. der aus Naphtoldisulfosäure (R-Salz) gewonnene Farbstoff:

$$(NaSO_3)_2(OH)C_{10}H_4 . N : N . C_6H_4 . N < \begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CH_2 \end{matrix} > N . C_6H_4 . N : N . C_6H_4(OH)(SO_3Na)_2.$$

Ueber die zahlreichen anderen Azofarbstoffe werde ich später an anderer Stelle berichten. Durch das dankenswerthe Entgegenkommen der Direction der Elberfelder Fabriken (vorm. F. Bayer & Co.) war ich in die Lage versetzt, eine grössere Collection von Naphtalinderivaten mit den Piperazinen reagiren lassen zu können. Ich benutze mit Vergnügen diese Gelegenheit, um der genannten Direction dafür, sowie für die in zuvorkommender Weise übernommene Prüfung der Farbstoffe auf ihren technischen Werth auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Während Versuche, das Dinitrosodiphenylpiperazin in einen dem Methylenblau entsprechenden Farbstoff überzuführen, vorläufig an der Schwerlöslichkeit der betreffenden Producte scheiterten, gelang

es leicht durch Einwirkung von Benzotrichlorid ein Triphenylmethanderivat:



zu erhalten.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.
C	80.7	80.0	80.2	80.7	— pCt.
H	6.4	6.35	6.4	6.4	— »
N	8.2	—	—	—	8.7 »

Das farblose Carbinol, welches am besten durch Lösen in Anilin und Fällen durch Alkohol gereinigt wird, giebt mit den Säuren dem Malachitgrün ähnlich gefärbte Salze. Die Beschreibung der Processe, welche Hr. Feigensohn zur Zeit in meinem Laboratorium studirt, soll später erfolgen. Hieran gedenke ich Versuche zu schliessen, welche die Ueberführbarkeit der Piperazine in Benzophenonfarbstoffe, sowie die eventuelle Bildung von Farbstoffen der Indophenol-, Oxazin-, Eurhodin- und Safraningruppe ergeben sollen.

Von den im Benzolkern substituirten Diphenylpiperazinen, welche nach der oben beschriebenen Methode erhalten worden sind, erwähne ich noch die folgenden:

Diorthotolylpiperazin, .

Schmp. 174°. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in farblosen Nadeln und zeigte die von Mauthner und Suida[1]) angegebenen Eigenschaften, nur der Schmelzpunkt liegt ungefähr 3 Grade höher.

Diparatolylpiperazin.

Schmp. 187—188°[2]). Aus Benzol schieden sich farblose Prismen ab, welche in Alkohol schwer löslich waren.

	Berechnet	Gefunden
C	81.2	81.4 pCt.
H	8.3	8.6 »

[1]) Monatsh. für Chem. 7, 233.

[2]) Der Schmelzpunkt des von Wurtz aus Toluidin und salzsaurem Glycol, von Demole durch Destillation von Oxäthentoluidin erhaltenen Diäthylenditolyldiamins soll bei 189—190° liegen. Vergl. Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 94 und 178, 138.

Di-*α*-naphtylpiperazin (von Hrn. stud. Hofmann näher studirt),

$$C_{10}H_7 . N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>N\,C_{10}H_7.$$

Schmp. 265°. Die Substanz wurde durch Auskochen mit Salzsäure, sowie mit Alkohol, worin sie sehr schwer löslich ist, gereinigt und aus siedendem Chloroform umkrystallisirt, in Form farbloser Prismen erhalten.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.
C	85.2	84.8	84.9	— pCt.
H	6.5	6.7	6.8	— »
N	8.3	—	—	8.5 »

Di-*β*-Naphtylpiperazin wurde noch nicht in vollständig analysenreinem Zustande gewonnen. Die Trennung von den Nebenproducten wird sich erst bei grösseren Mengen mit Erfolg durchführen lassen. Möglicherweise entsteht hier unter in Anspruchnahme der *α*-Stellung ein indolähnlicher Körper.

Di-*p*-Methoxydiphenylpiperazin,

$$\overset{1}{C}H_3O . C_6H_4 . \overset{4}{N}<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>\overset{1}{N}C_6H_4 . \overset{4}{O}CH_3,$$

aus **Paranisidin** (Schmp. 56°) und Aethylenbromid. — Dasselbe krystallisirt aus Aethylenbromid in vorzüglich ausgebildeten schiefwinkligen Tafeln und ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol und Aether, etwas leichter löslich in heissem Benzol, Chloroform und Aceton. Der Schmelzpunkt liegt bei 233°.

	Berechnet	Gefunden
C	72.5	71.8 pCt.
H	7.4	7.2 »

Di-*p*-Aethoxydiphenylpiperazin,

$$C_2H_5\overset{1}{O} . C_6H_4\overset{4}{N}<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>\overset{1}{N} . C_6H_4\overset{4}{.}OC_2H_5.$$

Das zur Darstellung dieses Körpers erforderliche **Phenetidin** gewann ich aus dem salzsauren Salz der Base, welches mir die **Direction der Elberfelder Farbenfabriken** in generöser Weise zur Verfügung stellte. Das salzsaure Salz, welches grosse nur wenig gefärbte Krystalle darstellte, zeigte den Schmelzpunkt 228—230°; durch einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser stieg der Schmelzpunkt auf 233°. Liebermann [1]) giebt 234° an.

Die durch Natronlauge abgeschiedene Base destillirte bei 760.7 mm constant bei 244°. Von 35 g gingen 30 g bei dieser Temperatur über,

[1]) Diese Berichte XVII, 881.

danach ist das Citat Beilstein's [1]), wonach der Siedepunkt bei 253° liegen soll, zu berichtigen.

Die Ausbeute an Piperazin betrug 84 pCt. Der Schmelzpunkt lag bei 218°.

	Berechnet	Gefunden
C	73.6	73.9 pCt.
H	7.9	8.0 »

Zur Analyse war das Präparat aus Aethylenbromid umkrystallisirt worden.

Mit besonderem Dank möchte ich schon an dieser Stelle der Hülfe gedenken, welche mir meine Privatassistenten, die HH. Mintz und Dr. Brömme, bei der Untersuchung der aromatischen hydrirten Piazine geleistet haben.

---

339. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber Monoacipiperazine.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

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

Die Bildung eines Diphenylmonoacipiperazins konnte nach folgender Gleichung bewerkstelligt werden:

$$C_6H_5 . \underset{H}{N} . CH_2 . CH_2 . \underset{H}{N} . C_6H_5 + Cl . CH_2COOH = C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\CH_2 . CO\end{matrix}{>}NC_6H_5 + HCl + H_2O.$$

Das als Ausgangsmaterial nothwendige Aethylendiphenyldiamin war schon früher von Hofmann und später von Morley dargestellt worden. Ersterer gab den Schmelzpunkt 59°, letzterer 63° an, während wir beobachteten, dass das reinste Product glatt bei 65° schmolz.

Die Einwirkung der Chloressigsäure vollzog sich bei ca. 210°. Dabei war deutlich Salzsäureentwickelung bemerkbar. Das Product der Reaction war ausserordentlich schwer zu reinigen, da es aus allen Lösungsmitteln sich amorph abschied. Die Unlöslichkeit in Säuren und Alkalien, sowie die Analysenresultate, welche bei dem nicht vollständig reinen, zwischen 120 und 130° schmelzenden Producte den berechneten Werthen sehr nahe kamen, legten es wohl nahe, den Körper

---

[1]) Handbuch der organ. Chemie II. Aufl. II, 464.

für das genannte Piperazin zu halten. Es zeigte sich jedoch bald, dass letzteres andere Eigenschaften besass und bequem dargestellt werden konnte, wenn man diejenige Menge entwässerten Natriumacetats zusetzte, welche zur Bindung des nach obiger Gleichung auftretenden Chlorwasserstoffs nothwendig war. Die Reaction verlief glatt im Oelbad bei 160—170°. Die beim Erkalten erstarrte Schmelze wurde mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und der Rückstand aus 96procentigem Alkohol umkrystallisirt.

So resultirten ungefähr 53 pCt. der nach der Gleichung berechneten Menge des Piperazins.

Diphenylmonoacipiperazin, $C_6H_5 . N<^{CH_2CH_2}_{CH_2CO}>NC_6H_5$.

	Berechnet	Gefunden			
C	76.2	76.7	76.0	76.0	— pCt.
H	6.3	6.7	6.6	6.3	— »
N	11.1 »	—	—	—	11.2 »

Der Körper schmilzt bei 148° und ist ausser in Wasser und Ligroïn, worin er unlöslich ist, in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich. Nur in Aether ist derselbe schwerer löslich. Zum Umkrystallisiren dient am besten Eisessig.

Das oben genannte schwefelsaure Filtrat gab mit Natronlauge eine krystallinische Abscheidung. Die Krystalle liessen sich aus heissem Wasser und aus Alkohol umkrystallisiren und zeigten den Schmelzpunkt 128°. Der Körper löste sich in Alkalien nicht und wurde auch bei längerem Erwärmen mit alkoholischem Kali nicht verändert.

Nach der Analyse lag das

Monoacetyläthylendiphenyldiamin,

$$C_6H_5 . N<^{CO.CH_3\ H}_{CH_2-CH_2}>N . C_6H_5,$$

vor, welches mit dem unten beschriebenen, direct gewonnenen Acetylproduct identificirt wurde.

	Berechnet	Gefunden
C	75.6	75.8 pCt.
H	7.1	7.2 »

Endlich gelang es noch, aus der Reactionsmasse eine kleine Menge des Diphenylpiperazins zu isoliren, welches bei 163° schmolz und identisch war mit der oben beschriebenen Base Hofmann's.

Bei der Einwirkung von einer Molekel Essigsäureanhydrid auf das Aethylendiphenyldiamin bildeten sich bei einer Temperatur von 120—130° folgende Producte:

a) Monoacetyläthylendiphenyldiamin, Schmp. 128°, mit dem zuvor genannten identisch, von den folgenden Producten durch seine leichte Löslichkeit in kochendem Wasser getrennt;

b) Acetanilid (aus der wässerigen Auskochung durch Ausziehen mit Aether isolirt);

c) Diphenylpiperazin, Schmp. 163°;

d) ein krystallinischer Körper vom Schmp. 158°, welcher sich erwies als

Diacetyläthylendiphenyldiamin,

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CO\,CH_3\,CH_3\,CO\\CH_2 . CH_2\end{matrix}>N . C_6H_5.$$

Zur Identificirung letzterer Verbindung wurde die Base mit zwei Molekeln Essigsäureanhydrid in Reaction gebracht und längere Zeit auf 140—150° erwärmt. Die Masse gab nach dem Lösen in Schwefelsäure auf Zusatz von Natronlauge Krystalle, welche aus einer Mischung von Chloroform und Ligroïn in grossen farblosen Individuen erhalten wurden.

	Berechnet	Gefunden
N	9.5	9.5 pCt.

Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 158°. Dieselbe ist gut löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig.

Die soeben beschriebenen Versuche sind von Hrn. Dr. Brömme ausgeführt, während Hr. stud. Eliaschow die Bildung des Monoacipiperazins näher studirte.

Di-*p*-tolylmonoacipiperazin,

$$CH_3 . {}_1C_6H_4 . {}_4N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CO\end{matrix}>{}_1N . {}_4C_6H_4 . CH_3.$$

Hr. stud. Kinsberg, mit dem Studium dieses Körpers betraut, fand, dass ohne Zusatz von Natriumacetat bei der Einwirkung von Chloressigsäure auf das Aethylendi-*p*-tolyldiamin ebenfalls, wie oben angegeben, amorphe Producte entstanden, deren Untersuchung später vorgenommen werden soll, dass dagegen bei Anwesenheit von Natriumacetat die Reaction in dem beabsichtigten Sinne sich abspielte und zwar schon bei 170° eine grosse Menge Essigsäure in Freiheit gesetzt wurde.

In üblicher Weise gereinigt, zuletzt aus Alkohol krystallisirt, zeigte das Piperazin den Schmelzpunkt 168.5° C.; ausser in Aether und Wasser war der Körper in den meisten indifferenten Lösungsmitteln gut löslich. Derselbe vertrug auch das Kochen mit wässeriger Kalilauge, ohne sich zu zersetzen.

	Berechnet	Gefunden			
C	77.1	76.9	77.4	—	— pCt.
H	7.1	7.7	7.4	—	— »
N	10.0	—	—	10.0	10.1 »

Die Darstellung weiterer Monoacipiperazine, die Spaltung derselben durch Anlgerung von Wasser, welche mittelst alkoholischen Kali's glatt zu verlaufen scheint, sowie die Oxydation derselben soll später beschrieben werden.

(Mitgetheilt von C. A. Bischoff.)

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

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

Von den Diacipiperazinen sind diejenigen, welche nach der oben gegebenen Nomenclatur als α-γ-Derivate zu bezeichnen sind, am leichtesten zugänglich. Als die einfachste Methode zur Darstellung derselben erscheint diejenige, welche auf der Wasserabspaltung aus den betreffenden Glycinen beruht.

Abenius hat nachgewiesen, dass das Phenylglycinanhydrid Meyer's, $C_6H_5.N\begin{cases}CH_2\\ |\\ CO\end{cases}$, identisch ist mit dem von Abenius und Widman aus Bromacetanilid, sowie aus Chloracetylphenylglycin erhaltenen Piazin, $C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\ CO.CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$.

Da sich Abenius das Studium dieser Diacipiazine vorbehielt, hätte ich keinen Grund gehabt, mich gleichfalls damit zu beschäftigen, sondern meine begonnenen Versuche abgebrochen, wenn nicht die erste ausführlichere Mittheilung von Abenius und Widman über das Diorthotolyldiacipiperazin Angaben aufgewiesen hätte, die ich nicht mit meinen Beobachtungen vereinigen konnte. Nach Abenius und Widman [1]) soll nämlich durch Erhitzen des Orthotolylglycins neben andern von ihnen als Methyltoluidin und Ditolylharnstoff erkannten Producten ein braungefärbtes Glas resultiren, aus welchem kein dem erwarteten und von ihnen auf anderem Wege dargestellten Diacipiperazin ähnliches Präparat isolirt werden konnte.

Nach unseren Beobachtungen haben nun zahlreiche Versuche, die theilweise von Hrn. stud. Silpert ausgeführt wurden, ergeben, dass

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. 38, 303.

das Orthotolylglycin in normaler Weise sich in das zugehörige Piazin gemäss folgender Gleichung überführen lässt:

$$CH_3 . C_6H_4 . N<\begin{matrix}H\\CH_2COOH\end{matrix} + \begin{matrix}HOCO . CH_2\\H\end{matrix}>NC_6H_4CH_3$$

$$= CH_3 . C_6H_4N<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2CO\end{matrix}>NC_6H_4 . CH_3 + 2H_2O.$$

Das erforderliche Glycin wurde in reichlicher Ausbeute erhalten, wenn 100 g Monochloressigsäure mit 120 g wasserhaltigem Natriumacetat gemischt und sodann 100 g Toluidin hinzugefügt wurden. Sobald im Wasserbad alles geschmolzen war, wurden 120 ccm Wasser zugefügt und so lange erwärmt, bis die obere Oelschicht keine Volumzunahme mehr zeigte und ein herausgenommener Tropfen sofort erstarrte. Das Tolylglycin zeigte alle bekannten Eigenschaften und schmolz zwischen 149 und 150°. Als dieses Glycin im Oelbad in einem Retörtchen erhitzt wurde, während gleichzeitig ein Wasserstoffstrom hindurch geleitet wurde, war die Entwicklung von Kohlensäure, sowie das Auftreten öliger Destillationsproducte sehr gering, wenn man die Temperatur so lange auf ungefähr 150° hielt, als noch Wasserabspaltung zu bemerken war. Erst als letztere aufhörte, gingen wir mit der Temperatur höher, zuletzt auf 220°, wobei eine weitere Abspaltung von Wasser deutlich wahrgenommen werden konnte. Ich vermuthe, dass bei einer derartigen Leitung des Processes, der ebenso im Kohlensäurestrom sich abspielt, die Reaction in zwei Phasen erfolgt, indem als Zwischenproduct die Säure

$$CH_3 . C_6H_4 . N\begin{matrix}H & HO.CO.CH_2\\ & \diagdown\\ CH_2.CO & \end{matrix}\!\!-\!\!N . C_6H_4CH_3$$

auftritt, welche ohne tiefergehende Zersetzung glatt in das Piazin übergeht, während bei raschem Erhitzen, wie es wahrscheinlich von Abenius und Widman angewandt wurde, der Zerfall des Glycins in weitere Spaltungsproducte eintritt.

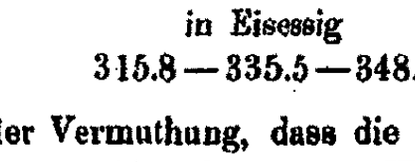
Die hinterbliebene, hellgefärbte, glasige Masse ging beim Durchrühren mit Aether in ein weisses Pulver über, welches man nur einmal in Chloroform zu lösen und durch Alkohol zu fällen hat, um das reine Piperazin zu erhalten. Die letzten Spuren von noch etwa unzersetztem Glycin konnten durch Auskochen mit Ammoniak leicht entfernt werden. Das Auskochen wurde so lange fortgesetzt, bis eine Probe Silberlösung nicht mehr reducirte (Glycinreaction).

Das so erhaltene *o*-Ditolyl-α-γ-diacipiperazin,

$$CH_3 . C_6H_4 . N<\begin{matrix}CO\,CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_4 . CH_3,$$

zeigte alle Eigenschaften, welche Abenius und Widman von dem auf anderem Wege erhaltenen Producte angeben. Bedenkt man, dass

der Schmelzpunkt des nicht methylirten Productes bei 263°, derjenige der methylirten Paraverbindung bei 253° liegt, so könnte man versucht sein zu glauben, das Orthoproduct mit dem Schmelzpunkt 160° hätte möglicherweise die einfache Formel:



Obwohl schon die Spaltung zu einer Säure, die mit dem oben genannten hypothetischen Zwischenproduct identisch sein muss, für die Verdoppelung der Formel spricht, ebenso wie die sonstigen von Abenius und Widman gemachten Angaben, so haben wir trotzdem die Bestimmung des Moleculargewichtes durch die Gefrierpunktserniedrigung nicht unterlassen zu sollen geglaubt.

Das bei 159—160° schmelzende *o*-Ditolyl-*α*-*γ*-diacipiperazin war in Wasser und Aether, sowie in Ligroïn unlöslich, leichtlöslich dagegen in heissem Alkohol und Benzol, und schon in der Kälte löslich in Aceton und in Eisessig.

Die Zahlen, welche wir fanden, waren die folgenden:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	73.5	73.9	73.7	—	—	pCt.
H	6.1	6.2	6.3	—	—	»
N	9.5	—	—	10.3	10.1	»
		in Eisessig			in Benzol	
Mol.-Gew.	294	315.8—335.5—348.7			331.0—338.8	

Zur Bestätigung der Vermuthung, dass die Art des Erhitzens bei den Glycinen entweder zur Abspaltung von Wasser (Piazinbildung) oder zur Abspaltung von Kohlensäure (Entstehung secundärer Basen) führe, wählten wir das bisher nicht bekannte *p*-Aethoxyphenylglycin. Dasselbe wurde dargestellt aus dem oben erwähnten salzsauren Phenetidin. Es war überflüssig, daraus erst die Base zu isoliren. Als 17 g salzsaures Salz in 50 ccm Wasser gelöst und mit 9.4 g Chloressigsäure, in der gleichen Menge Wasser gelöst, versetzt worden waren, trat auf Zusatz von soviel Natronlauge, dass eben die Chloratome des Salzes und der Chloressigsäure gebunden wurden, eine Reaction ein, welche nach einhalbstündigem Kochen beendet war. Die Masse reagirte fast neutral. Es wurde in der Siedehitze filtrirt, worauf sich aus dem Filtrat schneeweisse Krystalle absetzten, welche sich als das erwartete

p-Aethoxyphenylglycin, $C_2H_5 . O . C_6H_4 . NH . CH_2COOH$,

erwiesen.

Die Krystalle waren in Ammoniak leicht löslich und wurden durch Essigsäure aus dieser Lösung wieder ausgeschieden. Die ammonia-

kalische Lösung reducirte Silbersolution unter Spiegelbildung. Die wässrig-alkoholische Lösung gab mit Eisenchlorid eine höchst intensive, blauviolette Färbung, welche als sicherste Reaction noch minime Mengen der Verbindung nachzuweisen gestattet. Das Glycin scheint mit Wasser zu krystallisiren, der anfangs bei 120—125° beobachtete Schmelzpunkt stieg bei wiederholter Krystallisation aus siedendem Wasser schliesslich auf 163°.

	Berechnet	Gefunden
C	61.6	61.5 pCt.
H	6.7	6.8 »

Durch verschiedene Versuche wurde quantitativ ermittelt, dass bei raschem Erhitzen auf höhere Temperaturen die Abspaltung von Kohlensäure viel reichlicher eintrat, als bei langsamem Erhitzen. Von den Producten, welche beim Erhitzen des *p*-Aethoxyphenylglycins entstanden, sind die folgenden isolirt worden:

1. *p*-Aethoxymethylanilin, $C_2H_5.O.C_6H_4NH.CH_3$.
2. Di-*p*-äthoxyphenyl-*α*-*γ*-diacipiperazin,
$$C_2H_5.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CO\,CH_2\\CH_2\,CO\end{matrix}>N.C_6H_4OC_2H_5.$$
3. Glycolyldiäthoxyanilid,
$$C_2H_5.O.C_6H_4.NH.CH_2CO.NH.C_6H_4OC_2H_5.$$
4. Eine Säure, welcher vermuthlich die Constitution
$$C_2H_5.O.C_6H_4N<\begin{matrix}CH_2\,COOH\\CH_2.CO.NH.C_6H_4.OC_2H_5\end{matrix}$$
zuertheilt werden muss.

Zur Trennung dieser Substanzen wurde folgender Weg eingeschlagen:

Nachdem im Oelbad im Wasserstoffstrom bei einer Temperatur von 260° keine Wasserabspaltung mehr bemerkbar war, wurde die Temperatur des Bades auf 300° erhöht und das dabei übergehende Oel besonders aufgefangen.

Bei der Rectification ging fast alles zwischen 250 und 252° C. bei 767 mm über. Die Fraction vom Siedepunkt 251° ergab bei der Analyse die für die Formel

$$C_2H_5.O.C_6H_4.N.H.CH_3$$

erwarteten Werthe:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	71.5	71.1	— pCt.
H	8.6	8.6	— »
N	9.3	—	9.4 »

Diese secundäre Base färbte sich ausserordentlich rasch, auch im verschlossenen Gefäss dunkel. Sie gab ein in farblosen Nadeln aus

concentrirter Salzsäure krystallisirendes Chlorhydrat, war in Wasser schwer, in Alkohol und Aether dagegen leicht löslich. Durch letzteren konnte sie auch dem Piperazin entzogen werden, welches in der Retorte als braungefärbte Masse zurückgeblieben war. Durch wiederholtes Waschen mit Aether gingen die letzten Reste der secundären Base nebst braunen verharzenden Oelen in Lösung, so dass schliesslich eine zwischen 170—200° schmelzende farblose Krystallmasse zurückblieb. Diese Krystallmasse wurde mit verdünnter Ammoniaklösung wiederholt ausgekocht. Beim Ansäuern der ammoniakalischen Filtrate fielen farblose Krystalle, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol nicht zu constantem Schmelzpunkt zu bringen waren. Die Eisenchloridreaction liess die Anwesenheit von unzersetztem Glycin erkennen, welches schliesslich durch Auskochen mit Wasser vollständig entfernt werden konnte. Der in heissem Wasser unlösliche Körper wurde in Ammoniak gelöst, durch Salzsäure gefällt und zuletzt aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt lag bei 157° C. Die alkoholisch-wässrige Lösung dieser Säure wurde durch Eisenchlorid nicht gefärbt. Der Umstand, dass dieser Körper ein Erhitzen auf 260—300° ertragen hatte, ohne in das Piazin überzugehen, kann dafür sprechen, dass ihm nach dem weiter unten von Hrn. Hausdörfer mitgetheilten Verhalten einer analogen Verbindung die zweite der hier angeführten Formeln zukommt:

I. $C_2H_5.O.C_6H_4.N\begin{cases}CH_2COOHH\\ \quad\quad\quad\quad|\\ CO.CH_2.N.C_6H_4OC_2H_5\end{cases}$

p-Aethoxyphenylglycinyläthoxyanilidglycin

oder

II. $C_2H_5.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2COOH\\ CH_2CO.NH.C_6H_4OC_2H_5\end{matrix}$

p-Aethoxyphenylimidodiessigsäuremonoäthoxyanilid.

	Berechnet	Gefunden
C	64.5	63.85 pCt.
H	6.4	6.7 »

Die in Ammoniak ungelöst gebliebenen Antheile wurden durch häufig wiederholtes Ausziehen mit Alkohol verschiedener Concentration in zwei Körper zerlegt; der in Alkohol leichter lösliche erwies sich als das Glycolyldiäthoxyanilid, welches zum Vergleich auch aus dem Glycin durch Einwirkung von Phenetidin nach der Gleichung

$$C_2H_5.O.C_6H_4NH.CH_2COOH + H_2N.C_6H_4OC_2H_5 = H_2O + C_2H_5O.C_6H_4NH.CH_2.CO.NHC_6H_4OC_2H_5$$

dargestellt wurde.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
C	68.8	68.9	— pCt.
H	7.0	7.2	— »
N	8.9	—	8.9 »

Dieses Anilid krystallisirt aus Benzol in glänzenden, flächenreichen, wohlausgebildeten Tafeln und schmilzt zwischen 139 und 140° C. In Salzsäure ist dasselbe verhältnissmässig schwer löslich.

Der letzte Körper, welcher schwer zu reinigen war und sich bis dahin als in allen angewandten Lösungsmitteln unlöslich erwiesen hatte, war das gesuchte Piperazin. Dasselbe wurde gereinigt durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol. Dieses

p-Diäthoxydiphenyl-*α*-*γ*-diacipiperazin,

$$C_2H_5.O.C_6H_4.N<\begin{matrix}CH_2CO\\COCH_2\end{matrix}>NC_6H_4OC_2H_5,$$

schmolz bei 265° und stellte seidenglänzende, weiche Nadeln dar, welche in den gewöhnlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich waren.

	Berechnet	Gefunden
C	67.8	67.6 pCt.
H	6.2	6.3 »

Das Auftreten eines Harnstoffes[1]) vermochten wir nicht zu constatiren.

Aus dem Angeführten geht hervor, was auch die folgenden Mittheilungen bestätigen, dass beim Erhitzen der Glycine sich zwei Vorgänge abspielen:

$$\text{I.}\quad X.NH.CH_2COOH = CO_2 + X.NH.CH_3 \qquad (1)$$

$$\text{II.}\quad 2XNH.CH_2COOH = 2H_2O + X.N<\begin{matrix}COCH_2\\CH_2CO\end{matrix}>NX \qquad (2)$$

Die Bildung des Anilides und der Anilidosäure dagegen kann vorläufig nicht als aufgeklärt angesehen werden, da es nicht gelungen ist, das erwartete Glycolid, resp. die Glycolsäure zu isoliren, welche nach folgender Gleichung hätte entstehen sollen:

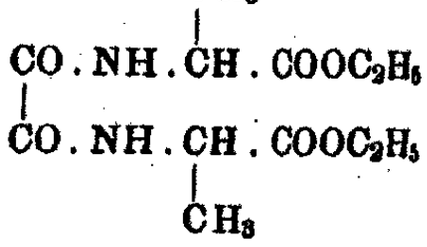
$$4X.NH.CH_2COOH = X.NH.CH_2CO.NHX \qquad (3)$$

$$+ 2H_2O + \begin{matrix}O\\/\quad\backslash\\CH_2\quad CO\end{matrix} + XN<\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2.CO.NHX\end{matrix} \qquad (4)$$

Ein besonderes Interesse verdienten jene Acipiperazine, welche im Piazinring Alkylgruppen enthalten. Waren dieselben leicht darstellbar, so konnte ihr Studium namentlich beitragen zur Aufklärung

[1]) Abenius und Widman, Journ. für prakt. Chem. 38, 303.

geometrisch isomerer Verhältnisse, bei welchen die die Isomerie bedingenden asymmetrischen Kohlenstoffatome nicht wie in den leicht zugänglichen substituirten Bernsteinsäuren direct mit einander verbunden, sondern durch andere Reste mit einander verkettet waren. Ein einschlägiger Fall ist bereits bekannt. Die beiden als α- und β-Modificationen von Schiff[1]) beschriebenen Oxaldiamidopropionsäurediäthylester,



von denen der eine bei 152—154°, der andere bei 125—127° schmilzt und welche nebeneinander bei der Einwirkung von Oxaläther auf Alanin entstehen, sind wohl als geometrisch isomer im selben Sinne wie die bekannten beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren anzusehen.

Aus der folgenden Mittheilung ist ersichtlich, dass ähnliche Isomerieverhältnisse auch in der Piazingruppe vorzuliegen scheinen, wenn auch der gegenwärtige Stand der Arbeit wegen der mühsamen Trennung der Producte noch nicht mit der wünschenswerthen Bestimmtheit die Bestätigung der gehegten Erwartung aussprechen lässt.

---

341. O. Nastvogel: Ueber Homologe des Diphenyl-α-γ-diacipiperazins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

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

Seitdem die α-bromirten Fettsäureester durch die von Volhard, Zelinsky und Bischoff verbesserte Hell'sche Methode leicht zugänglich geworden sind, schien es am zweckmässigsten die zur Ueberführung in die Piperazine erforderlichen α-Anilidopropionsäure und α-Anilidobuttersäuren durch Vermittelung ihrer Ester darzustellen. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff habe ich auf Grund der zuvor niedergelegten Entwickelungen die folgenden Versuche angestellt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 403, 1033; XVIII, 490.

α-Anilidopropionsäureester, $C_6H_5 . NH . CH(CH_3) . COOC_2H_5$.

Derselbe wird in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten durch Erhitzen von Anilin und α-Brompropionsäureester bei Wasserbadtemperatur und stellte ein farbloses, am Licht sich allmählich gelbfärbendes Oel dar, welches ohne Zersetzung unter einem Druck von 757 mm bei 272° überdestillirte.

	Berechnet	Gefunden
N	7.3	7.5 pCt.

Der Ester besitzt bei 19.5° das specifische Gewicht 1.060 gegen Wasser gleicher Temperatur und geht durch Verseifung mit wässriger Kalilösung glatt in die schon von Tiemann[1]) beschriebene α-Anilidopropionsäure über, welche mir alle von dem genannten Forscher angegebenen Eigenschaften aufwies.

α-Anilidopropionsäureanilid,
$C_6H_5 . NH . CH . (CH_3) . CO . NHC_6H_5$.

Als die soeben genannte Säure mit einem Ueberschuss von Anilin am Rückflusskühler erhitzt wurde, entstand leicht das gewünschte Anilid. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in langen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° und ist in heissem Wasser und den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden	
C	75.0	74.6	— pCt.
H	6.7	6.8	— »
N	11.7	—	11.7 »

Diphenyl-α-γ-dimethyl-β-δ-diacipiperazin,

$$C_6H_5 . N\begin{array}{l}<CH(CH_3) . CO\\>CO . CH>\end{array}NC_6H_5.$$

Durch directes Erhitzen der α-Anilidopropionsäure konnte ich nur geringe Mengen eines Piperazins erhalten.

Dasselbe schmolz zwischen 180 und 181° und war wegen der in grosser Menge auftretenden Nebenproducte nur schwer zu reinigen.

	Berechnet	Gefunden
N	9.5	9.9 pCt.

Es trat namentlich Kohlensäure auf, ferner schien sich nach der Fichtenspahnreaction ein Indolderivat und nach dem Geruch auch Carbylamin gebildet zu haben.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2036.

Durch Rectification der mit dem abgespaltenen Wasser übergegangenen Oele wurde eine glatt bei 204° siedende Fraction erhalten, welche sich als Aethylanilin erwies.

	Berechnet	Gefunden
N	11.6	11.8 pCt.

Die beobachteten Erscheinungen deuteten darauf hin, dass die zur Piazinbildung erforderliche Temperatur gleichzeitig einen tiefergehenden Zerfall der Anilidosäure herbeiführt. Ich versuchte daher und zwar mit ausgezeichnetem Erfolg die Wasserabspaltung bei niederer Temperatur herbeizuführen durch Zusatz der berechneten Menge Essigsäureanhydrid. Hierbei war die Kohlensäureentwickelung eine sehr geringe. Durch wiederholtes Behandeln mit Aether liess sich das schon erwähnte Piazin vom Schmelzpunkt 180 — 181° leicht in der Form feiner farbloser Nadeln isoliren. Bei der Aufarbeitung der ätherischen Mutterlaugen wurde ein zweiter krystallinischer Körper erhalten, welcher nach wiederholtem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 147—148° zeigte.

Beide Substanzen haben die gleiche procentische Zusammensetzung:

	Berechnet	Gefunden				
		Schmp. 180—181°			Schmp. 147—148°	
C	73.5	73.3	—	—	73.0	— pCt.
H	6.1	6.3	—	—	6.2	— »
N	9.5	—	9.9	9.9	—	9.7 »

Beide Verbindungen sind in Wasser unlöslich, ebenso in concentrirter Salzsäure. In den übrigen indifferenten Lösungsmitteln sind die Substanzen nahezu gleich löslich, nur dem Aether gegenüber zeigte sich die niedrig schmelzende etwas leichter löslich.

Den Alkalien gegenüber verhalten sich die Substanzen wie Acipiperazine: kalte Alkalien nehmen sie nicht auf, alkoholische Kalilösung dagegen spaltet dieselben leicht in der Wärme.

Ob hier in der That ein Fall geometrischer Isomerie vorliegt, soll weiterhin durch die Moleculargewichtsbestimmung und die Ueberführung der beiden Substanzen in einander aufzuklären versucht werden.

α-Anilidobuttersäureester, $C_6H_5 . NH . CH . (C_2H_5) . COOC_2H_5$.

Analog der Propionsäureverbindung dargestellt wurde der Ester als ein farbloses Oel vom Siedepunkt 278° bei 754 mm Druck erhalten. Das specifische Gewicht betrug 1.045 bei 19°. In verdünnten Mineralsäuren war die Verbindung leicht löslich.

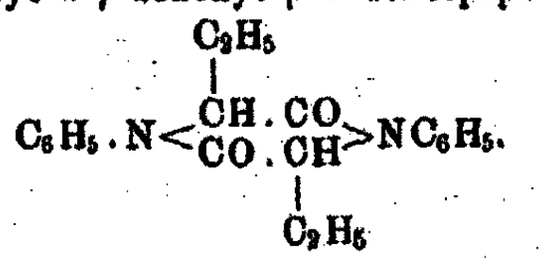
	Berechnet	Gefunden
N	6.8	7.0 pCt.

α-Anilidobuttersäure.

Durch Verseifung des Esters entstand die schon von Duvillier[1]) beschriebene Säure. Der Schmelzpunkt, welchen der Genannte nicht angiebt, lag nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 139—140°.

	Berechnet	Gefunden	
C	67.4	67.0	— pCt.
H	7.4	7.3	— »
N	7.8	—	8.2 »

Diphenyl α-γ-diäthyl-β-δ-diacipiperazin,



In analoger Weise wie die Dimethylverbindung entstand aus der α-Anilidobuttersäure beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid das Diäthylpiazin. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, in feinen seidenglänzenden Nädelchen, welche bei 260° glatt schmolzen.

	Berechnet	Gefunden	
C	74.5	74.4	— pCt.
H	6.8	7.0	— »
N	8.7	—	8.7 »

Mit der Aufarbeitung der Mutterlaugen und den Versuchen, auch hier einen zweiten niedrig schmelzenden Körper zu isoliren, bin ich zur Zeit beschäftigt.

---

342. A. Hausdörfer: Ueber Diphenyl α-γ- und α-δ-diacipiperazin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

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

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Dr. C. A. Bischoff habe ich die in den vorhergehenden Mittheilungen erwähnten Versuche von Rebuffat und Abenius wiederholt und die Constitution der dort genannten Säuren aufzuklären versucht.

---

[1]) Ann. de Chim. [5] 20, 203.

2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Chloressigsäure.

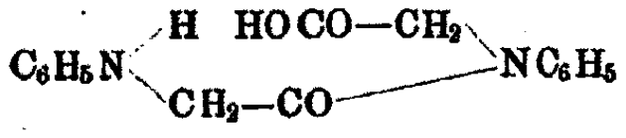
Wurden nach Rebuffat's Angaben 2 Moleküle Anilin und 1 Molekül Chloressigsäure ca. 3 Stunden im Salzwasserbad erhitzt, so resultirte ein fester krystallinischer Kuchen. Da Rebuffat's Aufarbeitung der Reactionsmasse eine sehr umständliche ist, so verfuhr ich folgendermaassen:

Die erhaltene Krystallmasse wurde 2—3 Mal mit Wasser ausgekocht, wobei ein gelbbraun gefärbtes Harz zurückblieb. Aus der wässrigen Lösung konnte durch Eindampfen, Lösen des ausgeschiedenen und abgepressten Krystallbrei's in kohlensaurem Ammon und durch Neutralisiren mit Salzsäure eine beträchtliche Menge Phenylglycin isolirt werden. Auch erhielt ich, allerdings in nur sehr geringer Menge, eine Säure, welche sich bei 150 — 155° zersetzte; es stellte sich heraus, dass dieselbe identisch ist mit der, wie weiter unten mitgetheilt, auch auf anderem Wege erhaltenen Phenylimidodiessigsäure,

$$C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix},$$

die bei 150—155° unter Zersetzung schmilzt.

Das in Wasser unlösliche Harz wurde einige Zeit mit Ammoniak digerirt, ein Theil geht in Lösung, letztere giebt mit Salzsäure einen flockigen Niederschlag, der filtrirt, nochmals in Ammoniak gelöst, mit Salzsäure gefällt, aus Aether und schliesslich aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das so erhaltene Product stellte eine in vollständig farblosen, schön seidenglänzenden Nädelchen, nicht Blättchen, wie Rebuffat angiebt, krystallisirende Säure dar. Dieselbe besitzt keinen glatten Schmelzpunkt, sondern schmilzt unter Zersetzung, jedoch nicht, wie Rebuffat angiebt, bei 190—195°, sondern bei 211—213°. Erst bei längerem Stehen am Lichte, schneller wenn sie nicht ganz rein, färbt sie sich gelblich. Dass diese Säure dieselbe ist, welcher Rebuffat die Formel



giebt, geht aus der Analyse derselben hervor.

	Berechnet	Gefunden			
C	67.6	67.9	67.5	67.8	— pCt.
H	5.6	5.7	5.8	5.9	— »
N	9.9	—	—	—	9.8 »

Der in Ammoniak unlösliche Theil der Reactionsmasse wird getrocknet; durch Kochen mit Benzol am Rückflusskühler geht das bei der Reaction gebildete Phenylglycinanilid vom Schmelzpunkt 111.5° in Lösung.

Der letzte Rückstand wird aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt, aus dem er in farblosen Nädelchen krystallisirt, die bei 263° schmelzen und das von P. J. Meyer[1]) und später von P. W. Abenius[2]) dargestellte Piperazin (Diphenyl α-γ-diacipiperazin) von der Formel

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2—CO\\CO—CH_2\end{matrix}>NC_6H_5$$

sind.

	Berechnet	Gefunden		
C	72.2	72.1	72.3	— pCt.
H	5.3	5.5	5.5	— »
N	10.5	—	—	10.6 »

Rebuffat giebt an, dass er von obiger Säure durch Behandeln mit Alkali einen Körper getrennt habe, dessen Constitution er nicht aufklären könne, weil er ihn in zu geringer Menge erhalten. Es ist anzunehmen, dass dieser Körper obiges Piperazin darstellt.

Gleiche Moleküle Anilin und Chloressigsäure unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat.

100 g Anilin, 100 g Chloressigsäure und 100 g entwässertes Natriumacetat wurden im Oelbad am Steigrohr zunächst ½ Stunde bei 110—120° erhitzt, sodann ohne Steigrohr noch 3—4 Stunden bei 140—150°. Aus der erhaltenen Harzmasse konnte ich folgende Körper isoliren:

I. Durch Auskochen der Reactionsmasse mit Wasser, Eindampfen der wässrigen Lösung, Digeriren des ausgeschiedenen Oeles mit concentrirter Salzsäure erhielt ich einen Krystallbrei, der abgepresst und aus heissem Wasser umkrystallisirt, Blättchen ergab, die bei 192—193° schmolzen. Nach den Analysen konnte es nur Acetylphenylglycin sein

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2—COOH\\CO—CH_3\end{matrix}.$$

	Berechnet	Gefunden			
C	62.2	62.1	62.5	62.4	— pCt.
H	5.7	5.7	5.8	5.6	— »
N	7.3	—	—	—	7.4 »

II. Durch Digeriren des in Wasser ungelösten Harzes mit Ammoniak, Fällen mit Salzsäure, Umkrystallisiren aus Aether und verdünntem Alkohol eine Säure $C_{16}H_{16}N_2O_3$, welche identisch ist mit der nach Rebuffat's Methode dargestellten. Ihr Zersetzungspunkt liegt ebenfalls bei 211—213°.

Die Ausbeute ist etwas besser, als nach vorerwähnter Methode.

---

[1]) Diese Berichte X, 1967.

[2]) Diese Berichte XXI, 1665.

	Berechnet	Gefunden			
C	67.6	67.9	67.6	—	— pCt.
H	5.6	5.8	5.8	—	— »
N	9.9	—	—	9.9	9.7 »

III. Konnte ich durch Extrahiren mit Benzol aus dem in Wasser und Alkali Unlöslichen Phenylglycinanilid vom Schmelzpunkt 111.5 isoliren und schliesslich stellte

IV. der letzte Rückstand ein weisses krystallinisches Pulver dar, das aus Alkohol umkrystallisirt sich als das bei 263° schmelzende Diphenyl α-γ-diacipiperazin erwies.

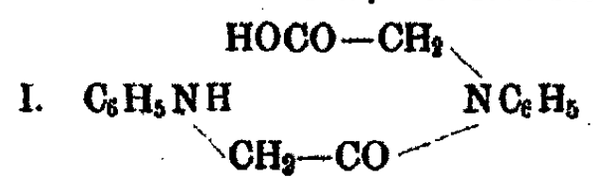
Phenylglycinanilid und Chloressigsäure.

Durch Erhitzen von gleichen Molekülen Phenylglycinanilid und Chloressigsäure auf 140—150° entstand ein Harz, das zum grössten Theil aus der von Rebuffat dargestellten Säure bestand.

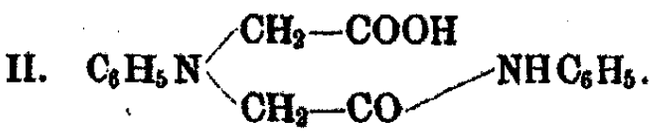
Aus den in Ammoniak unlöslichen Schmieren konnte nichts Krystallinisches erhalten werden.

Gab man zu dem Reactionsgemisch die berechnete Menge entwässertes Natriumacetat, so wurde die Ausbeute nicht wesentlich verändert, wohl aber entstand in geringer Menge Piperazin vom Schmelzpunkt 263°.

Die aus Phenylglycinanilid und Chloressigsäure erhaltene Säure $C_{16}H_{16}N_2O_3$ konnte nun entweder sein, wie Rebuffat annimmt:

I. 

oder

II. 

Ich suchte daher zunächst die Säure $C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$ darzustellen, um durch Ueberführung derselben in das einfache Anilid die Säure II zu erhalten.

Phenylimidodiessigsäure, $C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_2COOH\\CH_2COOH\end{matrix}$,

erhielt ich, wenn ich gleiche Moleküle von Phenylglycin und Chloressigsäure längere Zeit auf 120—130° erhitzte. Die Abspaltung des Chlorwasserstoffs wurde durch Zusatz der berechneten Menge entwässerten Natriumacetates begünstigt. Sobald die geschmolzene Masse wieder erstarrt, ist die Reaction beendet. Die erhaltene Masse ist zum grossen Theil in Ammoniumcarbonat löslich; nach Entfernung des durch theilweise Zersetzung des Phenylglycins gebildeten Methylanilins wird mit Salzsäure stark angesäuert und mit Aether 3—4 Mal

extrahirt. Die ätherischen Auszüge geben nach dem Abdestilliren des Aethers ein Oel, das beim Reiben mit dem Glasstab bald krystallinisch erstarrt. Die Phenylimidodiessigsäure ist leicht in heissem Wasser und in Alkohol löslich, etwas schwerer in kaltem Wasser und Aether; sie krystallisirt in farblosen, seidenglänzenden Nädelchen, die bei 150—155° sich zu zersetzen beginnen und sich allmählich am Lichte gelb färben. Die Gelbfärbung tritt sehr schnell ein, wenn die Säure nicht ganz rein ist. Beim Kochen der wässrigen Lösung zersetzt sich die Phenylimidodiessigsäure unter Abspaltung von Kohlensäure.

Die aus Aether umkrystallisirte Säure ergab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
C	57.4	57.7	— pCt.
H	5.3	5.4	— »
N	6.7	—	6.5 »

Das zur Darstellung dieser Säure nöthige Phenylglycin hatte ich anfangs wie Rebuffat angegeben gewonnen, da die Ausbeute an Phenylglycin aber eine sehr wenig befriedigende war, so verfuhr ich *folgendermaassen:*

Gleiche Moleküle Anilin und Chloressigsäure unter Zusatz von wasserhaltigem Natriumacetat.

25 g Anilin, 25 g Chloressigsäure und 40 g wasserhaltiges Natriumacetat werden im Wasserbad erhitzt; ist die Masse geschmolzen, so giebt man noch einige Cubikcentimeter Wasser hinzu. Nach 30—40 Minuten wird die Reactionsmasse mit Wasser bis zur starken Trübung versetzt und erkalten lassen. Der sich bald ausscheidende Krystallkuchen besteht aus Phenylglycin und Phenylimidodiessigsäure resp. deren Anilinsalzen. Die abgepresste Krystallmasse wird in Ammoniumcarbonat gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert, die Phenylimidodiessigsäure mit Aether ausgezogen, während durch genaues Neutralisiren der wässerigen Lösung (nach eventuellem Eindampfen der alkalischen Lösung) das Phenylglycin abgeschieden wird. Die Ausbeute an Phenylglycin beträgt 10—12 g, die an Phenylimidodiessigsäure 3—4 g. Letztere, mehrmals aus Aether umkrystallisirt, ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet	Gefunden	
C	57.4	57.1	57.5 pCt.
H	5.3	5.2	5.3 »

Phenylimidodiessigsäure(mono)anilid,

$$C_6H_5N\begin{matrix}CH_2-COOH\\ CH_2-CONHC_6H_5,\end{matrix}$$

bildet sich beim allmählichen Erhitzen von gleichen Molekülen Phenylimidodiessigsäure und Anilin im Oelbad auf 170—180°; es findet

hierbei geringe Kohlensäureabspaltung statt. Die Reaction ist beendet, wenn die geschmolzene Masse wieder krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse ist zum grössten Theil in Ammoniumcarbonat löslich, durch Salzsäure wird die erhaltene Säure flockig gefällt, welche aus verdünntem Alkohol in seidenglänzenden Nädelchen krystallisirt, den Zersetzungspunkt 211—213° hat, überhaupt genau dieselben Eigenschaften wie die von Rebuffat dargestellte Säure zeigt.

	Berechnet	Gefunden		
C	67.6	67.6	67.8	— pCt.
H	5.6	5.8	5.9	— »
N	9.9	—	—	9.8 »

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die von Rebuffat dargestellte Säure, für die er eine Zersetzungstemperatur von 190—195° angiebt, nicht Phenylglycinylphenylglycin

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,COOH\\CO\,.\,CH_2NHC_6H_5,\end{matrix}$$

sondern Phenylimidodiessigsäuremonoanilid

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,COOH\\CH_2\,.\,CONHC_6H_5\end{matrix}$$

ist.

Der bei obiger Reaction entstandene, in Ammoniumcarbonat unlösliche Theil wird aus absolutem Alkohol, in dem er sehr schwer löslich, umkrystallisirt; er scheidet sich in farblosen Nädelchen ab, die bei 218° schmelzen. Nach der Analyse lag das Phenylimidodiessigsäuredianilid

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CONHC_6H_5\\CH_2\,.\,CONHC_6H_5\end{matrix}$$

vor.

	Berechnet	Gefunden
C	73.5	73.1 pCt.
H	5.9	6.1 »

Dieselbe Verbindung erhielt ich in guter Ausbeute, wenn ich 1 Molekül Phenylimidodiessigsäure mit 2 Molekülen Anilin eine Zeit lang im Oelbad auf 170—180° erhitzte, bis die geschmolzene Masse wieder krystallinisch erstarrte.

	Berechnet	Gefunden		
C	73.5	73.5	73.8	— pCt.
H	5.9	6.1	6.1	— »
N	11.7	—	—	11.6 »

Das saure Anilinsalz der Phenylimidodiessigsäure erhielt ich, indem ich gleiche Moleküle der Säure und Anilin in wenig heissem Wasser löste; beim Erkalten schieden sich gut ausgebildete

Krystallnadeln ab, die aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, sich bei 150—151° zersetzen, während P. J. Meyer[1]) für dasselbe Salz den Schmelzpunkt 99° angiebt.

	Berechnet	Gefunden		
C	63.6	63.3	63 3	— pCt.
H	6.0	5.9	6.1	— »
N	9.3	—	—	9.2 »

Erhitzt man das saure Anilinsalz einige Zeit auf 150—160°, so erhält man das Phenylimidodiessigsäuremonoanilid.

Das neutrale Anilinsalz konnte ich nicht erhalten; bringt man 1 Molekül der Phenylimidodiessigsäure und 2 Moleküle (oder Ueberschuss) Anilin in heisser, wässriger Lösung zusammen, so krystallisirt stets das saure Salz vom Zersetzungspunkte 150—151° aus.

	Berechnet		Gefunden	
	neutrales	saures Salz		
C	66.8	63.6	63.8	63.8 pCt.
H	6.3	6.0	5.9	6.1 »

Phenylglycinanilid, Chloressigester und entwässertes Natriumacetat.

Gleiche Moleküle Phenylglycinanilid, Chloressigester und entwässertes Natriumacetat reagiren schon beim längeren Erhitzen auf 140—150° oder in alkoholischer Lösung am Rückflusskühler unter Bildung eines neuen Esters. Am besten und schnellsten verläuft jedoch die Reaction, wenn gleiche Moleküle in alkoholischer Lösung im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf ca. 140° erhitzt werden. Es resultirt ein Ester, der leicht in Alkohol und Aether löslich, aus Aether in sehr schönen, warzenförmig gruppirten, farblosen Nadeln krystallisirt, die bei 121—122° schmelzen. Der Analyse nach war es der Phenylimidodiessigsäureanilidäthylester,

$$C_6H_5N{<}\begin{matrix}CH_2COOC_2H_5\\CH_2CONHC_6H_5\end{matrix}.$$

	Berechnet	Gefunden		
C	69.2	69.1	69.5	— pCt.
H	6.4	6.7	6.7	— »
N	9.0	—	—	9.0 »

Obiger Ester wird leicht durch wässriges und alkoholisches Kali, auch durch eine wässrige Lösung von Natriumcarbonat verseift; man erhält das Phenylimidodiessigsäuremonoanilid.

Bei der Esterdarstellung im Rohr entsteht noch in geringer Menge das Diphenyl-α-γ-diacipiperazin vom Schmelzpunkte 263°.

---

[1]) Diese Berichte XIV, 1325.

Phenylglycinanilid, Chloressigester und Natriumäthylat.

5 g (1 Mol.) Phenylglycinanilid lösen sich in der berechneten Menge Natriumäthylat (1 Mol. = 6 g absoluten Alkohol und 0.5 g Natrium) beim gelinden Erwärmen leicht auf. Bringt man zu der auf 60—70° erwärmten Lösung 2.7 g (1 Mol.) Chloressigester, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag ab, die Temperatur steigt rapid bis zum Sieden des Alkohols. Die breiige Reactionsmasse reagirt noch alkalisch, sie wird mit wenig Alkohol verdünnt, und nach einigem Erwärmen tritt neutrale Reaction ein. Aus der Reactionsmasse lässt sich leicht das Diphenyl-α-γ-diacipiperazin isoliren. Die Umsetzung ist keine vollständige, selbst wenn ein Ueberschuss von Natriumäthylat und Chloressigester angewandt wird.

Diphenyl-α-δ-diacipiperazin, $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2—CO\\CH_2—CO\end{matrix}>NC_6H_5$,

wurde erhalten beim Erhitzen des Phenylimidodiessigsäuremonoanilids mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler. Die Temperatur des Oelbades wird zunächst einige Zeit bei 140° gehalten (Kohlensäureabspaltung findet anfangs in geringem Maasse statt), sodann auf 180—190° gesteigert. Nach Beendigung der Reaction ist alles in Lösung gegangen, die noch im heissen Zustand solange mit Aether versetzt wird, als noch Trübung erfolgt. Aus der filtrirten ätherischen Lösung scheiden sich Krystallkrusten ab, die aus Aether und absolutem Alkohol umkrystallisirt, farblose, seidenglänzende Nädelchen bilden, die bei 152—153° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden			
C	72.2	71.8	72.0	72.1	— pCt.
H	5.3	5.5	5.5	5.5	— »
N	10.5	—	—	—	10.6 »

Beim directen Erhitzen obiger Säure auf 210—220° spaltet sich reichlich Kohlensäure ab und es entsteht nur wenig Piperazin. Bei Einwirkung von gasförmiger Salzsäure auf die geschmolzene Säure findet tiefgreifende Zersetzung statt.

Spaltung des Diphenyl-α-γ-diacipiperazins.

Bei Wiederholung des Abenius'schen Versuchs, über dessen Ausführung allerdings keine Angaben gemacht waren, wandte ich zur Spaltung obigen Piperazins zunächst einen Ueberschuss von Alkali an. Alkoholische und wässrige Lösung wirken gleich kräftig spaltend. 2 g Piperazin wurden mit 50 ccm 10 procentigem alkoholischem Kali circa ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Nach Verdunsten des Alkohols, Aufnehmen des Rückstandes mit Wasser und Neutralisiren mit Salzsäure konnte der Lösung eine Säure entzogen werden, welche mehrmals aus

Wasser umkrystallisirt die charakteristischen Formen und den Schmelzpunkt des Phenylglycins (126—127°) zeigte.

	Berechnet	Gefunden			
C	63.6	63.4	63.5	—	— pCt.
H	6.0	6.1	6.1	—	— »
N	9.3	—	—	9.3	9.4 »

Liess ich dagegen gleiche Moleküle Piperazin und Kalihydrat in alkoholischer Lösung längere Zeit in der Kälte stehen oder kochte dieselbe besser am Rückflusskühler, so erhielt ich das Phenylglycinylphenylglycin. Dasselbe ist im unreinen Zustand sehr schwer zum Krystallisiren zu bringen, da es meist harzig bleibt. Durch fractionirtes Fällen der ätherischen Lösung mit Ligroïn erhält man es aber in schönen farblosen Nadeln, die bei 129° schmelzen, dabei Wasser abspalten und sehr bald wieder fest werden (und zwar um so schneller, je weniger rein sie sind), indem sie in das Diphenyl-α-γ-diacipiperazin übergehen. Auch beim Stehen oder schneller beim Erwärmen der Säure mit verdünnter Salzsäure, in der sie leicht löslich, geht sie in obiges Piperazin über. Die Analyse bestätigte, dass die Säure die von Abenius angegebene Zusammensetzung besitzt.

	Berechnet	Gefunden
C	67.6	67.5 pCt.
H	5.6	5.8 »

Dass der durch Spaltung des Diphenyl-α-γ-diacipiperazins entstandenen Säure in der That die Formel

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2—COOH\\CO—CH_2NHC_6H_5\end{matrix}$$

zukommt, geht aus ihrer Bildung mittels Bromacetylphenylglycin und Anilin hervor.

Bromacetylphenylglycin.

Ich stellte mir das Bromacetylphenylglycin dar, weil das zur Bildung nöthige Bromacetylbromid sehr bequem nach der Methode von Naumann[1]) zu erhalten ist. Verwendet wurde das Destillat, welches zwischen 147 und 152° überging.

Man bringt zu einem Molekül Bromacetylbromid allmählich ein Molekül fein verriebenes Phenylglycin, wobei Wärmeentwickelung stattfindet; wird die Masse zu dick, so verdünnt man mit wenig absolutem Aether. Nach Verjagen des Aethers wird die Reactionsmasse in möglichst wenig heissem Wasser gelöst, beim Erkalten scheiden sich schön glänzende Krystallblättchen des Bromacetylphenylglycins aus, die sich bei 153° zersetzen.

	Berechnet	Gefunden
N	5.15	5.2 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm. 129, 260.

Bromacetylphenylglycin und Anilin.

Werden gleiche Moleküle Bromacetylphenylglycin, Anilin und wasserhaltiges Natriumacetat sowie etwas Wasser kurze Zeit im Wasserbad erhitzt, so erhält man neben Diphenyl-α-γ-diacipiperazin das *Phenylglycinylphenylglycin*

$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2—COOH\\CO—CH_2NHC_6H_5\end{matrix}.$$

	Berechnet	Gefunden		
C	67.6	67.4	67.7	— pCt.
H	5.6	5.8	5.9	— »
N	9.9	—	—	10.3 »

Diese Säure ist nach allen Eigenschaften identisch mit der durch Spaltung des Diphenyl-α-γ-diacipiperazins erhaltenen Säure.

Es ist somit gelungen, durch schrittweise Synthesen die Constitution zweier Säuren von der Formel $C_{16}H_{16}N_2O_3$ aufzuklären. Danach erscheint es nicht mehr zulässig, der zuerst von mir im Vorjahre beschriebenen isomeren Säure die damals angenommene Constitutionsformel zu geben. Da aber auf Grund der herrschenden Theorieen eine weitere Structurisomerie, solange man die Körper für Phenylderivate halten muss, nicht denkbar ist, so wird sich diese Frage erst entscheiden lassen, wenn die zur Zeit ebenfalls schwer verständliche Isomerie der betreffenden Acipiperazine aufgeklärt sein wird.

---

343. C. A. Bischoff und O. Nastvogel: Ueber α-β-Diacipiperazine und anormale Reactionen bei der Piperazinbildung.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

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

Diacipiperazine vom Typus

$$XN<\begin{matrix}CH_2CH_2\\CO.CO\end{matrix}>NX$$

konnten entstehen durch Einwirkung von Oxalsäure auf die secundären Basen

$$XNH.CH_2CH_2NH.X.$$

Dies war in der That der Fall. Bis jetzt wurde die Reaction von Hrn. stud. Makurer beim Aethylendiphenyldiamin und von Hrn. stud. Druswiatsky beim Aethylen-*o*-ditolyldiamin studirt.

Diphenyl-α-β-diacipiperazin, $C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2 CH_2\\CO . CO\end{matrix}>N C_6H_5$.

Dasselbe entstand, als die oben genannten Ingredenzien im Oelbad längere Zeit auf 200° erwärmt wurden. Dem Reactionsproduct, einer braunen, glasartigen Masse, entzog Benzol Schmieren, während ein fester Körper zurückblieb, der sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol, zur Entfernung einer geringen Menge eines rothen Farbstoffes am besten unter Zusatz von etwas Eisessig, reinigen liess.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	72.2	72.2	72.4	—	—	pCt.
H	5.3	5.2	5.5	—	—	»
N	10.5	—	—	10.7	10.9	»

Die Substanz krystallisirt in farblosen, stark glänzenden Blättchen, welche bei 258° C. schmelzen. Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff, etwas reichlicher löslich in Eisessig und Chloroform.

Di-*o*-tolyl-α-β-diacipiperazin,

$CH_3 . {}_1C_6H_4 . {}_2N<\begin{matrix}CH_2 CH_2\\CO\ CO\end{matrix}>{}_1N\, C_6H_4 . {}_2CH_3$.

Die Darstellung dieses Körpers wurde in der zuvor beschriebenen Weise bewerkstelligt. Es empfahl sich, einen Ueberschuss von Oxalsäure anzuwenden. Das Auftreten violetter und blauer Farbstoffe, welches weder durch Zusatz von essigsaurem Natron, noch durch Verdrängung der Luft durch Wasserstoff vermieden werden konnte, erschwerte die Reinigung des Piperazins. Auskochen mit Wasser, Umkrystallisiren aus Alkohol, häufig wiederholtes Behandeln mit Aether, welcher die klebrigen und die gefärbten Nebenproducte löste, führte jedoch schliesslich zum Ziel. Zur Analyse war das Präparat aus Alkohol umkrystallisirt worden.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	73.5	73.9	73.7	—	—	pCt.
H	6.1	6.1	6.4	—	—	»
N	9.5	—	—	10.3	9.9	»

Die Substanz schmolz im reinsten Zustand bei 183.5—184° C. Am leichtesten löslich war dieselbe in Eisessig und in Chloroform. Verdünnte Salzsäure liess den Körper auch beim Kochen unverändert, während concentrirte Salzsäure und verdünnte Salpetersäure ihn auflösten.

Ganz anders verlief die Einwirkung der Oxalsäure auf das *p*-Tolylglycintoluid, wobei zunächst die Entstehung eines Triacipiperazins von folgender Constitution:

$CH_3 . C_6H_4 . N<\begin{matrix}CO . CH_2\\CO . CO\end{matrix}>N C_6H_4 . CH_3$

erwartet wurde. Die von Hrn. stud. Gurewitch anfangs begonnene Einwirkung der Oxalsäure auf das Orthoderivat wurde wegen der complicirten Reinigung der Producte zunächst nicht weiter geführt. Leichter gelang es in der Parareihe zu fassbaren Producten zu gelangen. Unter den letzteren war namentlich ein Körper, welcher die Eigenschaften eines Acipiperazins besass und durch seine Schwerlöslichkeit von den anderen Producten leicht getrennt werden konnte. Bei der Analyse erwies sich derselbe jedoch nicht als ein Tri- sondern als ein Diacipiperazin.

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_{18}H_{16}N_2O_3$	für $C_{18}H_{18}N_2O_2$	I.	II.	III.	
C	70.1	73.5	73.6	73.4	—	pCt.
H	5.2	6.1	6.4	6.4	—	»
N	9.1	9.5	—	—	10.5	»

Diese bei 252—253° schmelzende Substanz erwies sich als identisch mit dem von Abenius[1]) beschriebenen Di-*p*-tolyldiacipiperazin. Ist der daneben auftretende Körper vom Schmelzpunkt 270—272° identisch mit Oxaltoluid (Schmelzpunkt 269°), was noch nicht mit Sicherheit constatirt werden konnte, so muss der Vorgang folgendermaassen gedeutet werden:

$$2CH_3.C_6H_4NH.CO.CH_2.NHC_6H_4CH_3 + C_2H_2O_4 = C_2O_2(NHC_6H_4CH_3)_2 + 2H_2O$$

$$+ CH_3.C_6H_4.N<\begin{matrix}CO.CH_2\\CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_4CH_3.$$

Complicirter scheinen die Spaltungsvorgänge zu sein, welche bei der Einwirkung von Oxalsäure auf das Malonyldianilid beobachtet wurden. Ueber letztere soll später berichtet werden. Die Einwirkung der Homologen der Oxalsäure auf secundäre Basen, welche zur Bildung von kohlenstoffreicheren Ringen hätte führen können, hat bis jetzt ergeben, dass wenn überhaupt Ringbildung eintritt, keine unsymmetrischen Ringe entstehen. So bildete sich nach Versuchen des Hrn. stud. Friedmann bei der Einwirkung von Malonsäureäthylester auf Aethylendiphenyldiamin nicht das erwartete Piperazin

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2\text{——}CH_2\\CO.CH_2.CO\end{matrix}>NC_6H_5,$$

sondern das sauerstofffreie Diphenylpiperazin

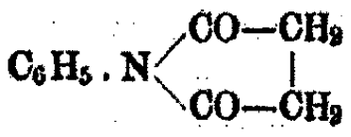
$$C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>NC_6H_5.$$

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	
C	80.7	80.7	80.6	—	pCt.
H	7.6	7.7	7.6	—	»
N	11.8	—	—	11.7	»

[1]) Diese Berichte XXI, 1666.

Dasselbe schmolz bei 163° C. und zeigte alle Eigenschaften, welche oben von diesem Körper beschrieben sind. Die Rolle, welche der Malonsäureäther bei dieser merkwürdigen Reaction spielt, bei welcher Alkohol auftritt und wahrscheinlich Anilidomalonsäureester gebildet wird, soll bei anderen Basen noch näher aufgeklärt werden.

Auch Bernsteinsäure reagirt mit den Glycinaniliden. Nach Versuchen des Hrn. stud. Kolen ist es keinem Zweifel unterworfen, dass hierbei keine den Piperazinen entsprechenden Producte entstehen, sondern dass die Bernsteinsäure ähnlich den Mineralsäuren spaltet. Phenylglycinanilid lieferte das bei 150° schmelzende Succinanil



	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	68.6	68.7	68.4	—	pCt.
H	5.1	5.2	5.1	—	»
N	8.0	—	—	8.1	»

Das Schicksal des Restes $C_6H_5 . N . CH_2 . CO$ konnte bis jetzt noch nicht aufgeklärt werden.

Die im vorigen Jahre angekündigte Einwirkung von Chloressigsäure auf α-Naphtylamin ist unterdessen von Hrn. stud. Friedland vorgenommen worden. In der Kälte reagirten Chloressigsäure und α-Naphtylamin, ohne dass es zur Bildung von Naphtylaminchlorhydrat kam, so, dass lediglich ein bei 90° glatt schmelzendes Additionsproduct entstand, welchem man die Zusammensetzung eines Salzes

$$C_{10}H_7NH_2 . HO . CO . CH_2Cl$$

geben muss. Dasselbe ist leicht löslich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn; Aceton und Chloroform und wird durch Natronlauge in die Componenten gespalten.

In der Hitze reagirten sowohl Chloressigsäure als der Aethylester mit Naphtylamin, so dass Salzsäure bezw. Chloräthyl austrat. Die festen Reactionsproducte waren in Alkalien unlöslich und ähnelten ungemein den früher in der Anilinreihe beschriebenen »amorphen« Piazinen. Trotzdem die Reinigung der Körper sehr schwierig war, ergaben die Analysen doch eine sehr nahekommende Uebereinstimmung mit den Werthen, welche die Formel

$$C_{10}H_7 . N{<}\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}{>}N\,C_{10}H_7$$

verlangt.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	78.7	77.2	77.9	—	pCt.
H	4.9	5.3	5.5	—	»
N	7.6	—	—	8.1	»

Da wir unterdessen gefunden hatten, dass aus den betreffenden Glycinen die Piperazine im krystallinischen Zustand erhalten werden konnten, wurde diese Methode auch hier angewandt, führte aber zu einem abweichenden Resultat.

α-Naphtylglycin, $C_{10}H_7 . NH . CH_2 . COOH$.

Dasselbe entstand bei 100°, als die Base, Chloressigsäure und Natriumacetat kurze Zeit tüchtig zusammengerieben wurden. Durch portionweises Zugiessen von Wasser wurde die Reaction in der Hitze vollendet und die Bildung von Condensationsproducten verhindert. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden schliesslich farblose Krystalle erhalten, welche sich durch ihre Löslichkeit in Alkalien, sowie die Eigenschaft Silbernitrat unter Spiegelbildung zu reduciren, als das gewünschte Glycin erwiesen.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	71.6	72.0	—	pCt.
H	5.5	5.7	—	»
N	7.0	—	7.3	»

Der Körper schmolz zwischen 198 und 199°, war in Aether und Benzol fast unlöslich, ebenso in Ligroïn, löste sich schwer in Alkohol, leicht dagegen in Aceton und Eisessig. Die Lösungen färbten sich rasch an der Luft.

Als dieses Glycin im Oelbad im Kohlensäurestrom auf 230° erhitzt wurde, trat deutliche Wasserabspaltung ein. Aus der glasartigen Masse wurde beim Durchreiben mit Aether ein grünlich-gelbes Pulver, welches aus Alkohol in kleinen glänzenden Schuppen krystallisirte. Der Körper war in Alkalien und Säuren unlöslich, ebenso in Aether und Ligroïn, wurde aber von Alkohol, Benzol, Eisessig und Chloroform namentlich in der Hitze aufgenommen. Der Schmelzpunkt lag zwischen 268 und 269°. Die Analyse ergab, dass hier kein Piperazin, sondern ein Anhydrid vorlag.

α-Naphtylglycinanhydrid
$C_{10}H_7 . NH . CH_2 . CO . O . CO . CH_2 . NH . C_{10}H_7$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	75.0	75.1	75.3	75.5	—	pCt.
H	5.2	5.7	5.5	5.2	—	»
N	7.3	—	—	—	7.5	»

Es soll nunmehr der Versuch gemacht werden, das Glycin durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in das Piperazin überzuführen.

344. C. A. Bischoff: Zur Charakteristik der Piperazine.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.)

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

Die in den vorstehenden Abhandlungen beschriebenen Piperazine enthalten sämmtlich aromatische Reste an den beiden Stickstoffatomen. Durch die folgende Reaction ist nun auch die Möglichkeit eröffnet Piperazine mit nur einem aromatischen Radical darzustellen.

Die von Meyer[1]) angegebene Darstellungsweise des Phenylglycocollamids, $C_6H_5 . NH . CH_2 . CONH_2$, lieferte mir keine gute Ausbeute an diesem Körper. Derselbe wird dagegen in vorzüglicher Reinheit und in grosser Menge gebildet, wenn man Anilin, Chloracetamid und Natriumacetat zu gleichen Molekeln auf ca. 120—130° erhitzt. Fehlt das Natriumacetat, so veranlasst die auftretende Salzsäure weitergehende Zersetzung. Dabei steigt die Temperatur plötzlich von 115 auf 200° und der Rückstand stellt ein sprödes röthliches Glas dar, welches sehr viel Aehnlichkeit in seinem Verhalten mit dem sogenannten amorphen Diphenyldiacipiperazin[2]) zeigt. Mässigt man dagegen die Temperatur durch rechtzeitiges Kühlen, so wird eine in Alkalien unlösliche Substanz erhalten, welche aus 50procentigem Alkohol in farblosen Prismen krystallisirt und glatt bei 158° C. schmilzt.

Dieselbe ist das

(2) Phenyl-α-δ-diacipiperazin

$$C_6H_5 . N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CH_2\,CO\end{matrix}>NH$$

	Berechnet	Gefunden
N	14.7	14.8 pCt.

Die Bezeichnung (2) soll sich auf das 2. Stickstoffatom beziehen, während das am α-Kohlenstoff befindliche mit (1) bezeichnet würde.

Die Verwendung des Chloracetamids scheint überhaupt zur Bildung mancher Piperazine sehr aussichtsreich, und möchte ich die Bitte aussprechen, für einige Zeit die hier in Betracht kommenden Reactionen mir überlassen zu wollen.

Was nun den allgemeinen Charakter der von mir und meinen Schülern dargestellten Piperazine betrifft, so verschiebe ich die Vergleichung der physiologischen Wirkungen und der Farbstoffnuancen mit denjenigen nachstehender Gruppen auf eine andere Stelle. Auch die Spaltbarkeit der Acipiperazine durch Alkalien soll, so weit daraus

---

[1]) Diese Berichte VIII, 1157.

[2]) Diese Berichte XXI, 1258.

keine Collisionen mit den HHrn. Widman und Abenius sich ergeben, weiter verfolgt werden. Schon jetzt aber ist durch die mannigfaltigen Bildungsprocesse der Piperazine ein Einblick gewonnen in die Verhältnisse, welche als günstig oder ungünstig zur Ringschliessung bezeichnet werden müssen. Die interessanten hieraus sich ergebenden theoretischen Folgerungen für später mir vorbehaltend, will ich hier nur noch eine Zusammenstellung derjenigen Reactionen geben, welche überhaupt bisher zur Synthese von Piperazinen (gesättigten Piazinen) angewandt wurden:

I. Erhitzen der substituirten Glycine (Meyer, Abenius, Bischoff und Nastvogel):

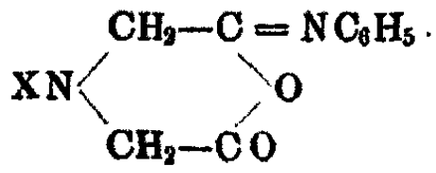
$$2XNH.CH_2COOH = X.N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>NX + 2H_2O.$$

II. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Glycine (Nastvogel): Verlauf wie sub I.

III. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Monoanilide zweibasischer Imidosäuren (Hausdörfer):

$$X.N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CO\,.\,NH\,.\,C_6H_5\\CH_2\,.\,COOH\end{matrix} = H_2O + X.N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CH_2\,CO\end{matrix}>NC_6H_5.$$

Ob letztere Körper echte Piperazine oder möglicher Weise Anilide von Lactonen folgender Formel



sind, konnte bis jetzt ebenso wenig wie die Frage nach der Constitution des Succinanils mit Sicherheit entschieden werden.

IV. Primäre Basen, Alkylendihaloïde (A. W. Hofmann) und Soda (Bischoff):

$$2XH_2 + 2BrCH_2CH_2Br + 2Na_2CO_3$$
$$= 4NaBr + 2CO_2 + 2H_2O + X.N<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CH_2\,CH_2\end{matrix}>NX.$$

V. Secundäre Basen der Formel $XNH.CH_2CH_2NH.X$ und Chloressigsäure bei Gegenwart von Natriumacetat (Bischoff und Nastvogel):

$$XN<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CH_2CH_2\end{matrix}>NX;$$

ohne Natriumacetat entstehen amorphe Producte, welche noch näher untersucht werden sollen.

VI. Dieselben Basen mit Oxalsäure (Bischoff und Nastvogel):

$$XN<\begin{matrix}CH_2\,CH_2\\CO\,.\,CO\end{matrix}>NX.$$

VII. Primäre Basen mit α-halogensubstituirten Fettsäuren (Bischoff, Hausdörfer), unter Zusatz von Natriumacetat (Bischoff, Nastvogel, Hausdörfer):

$$2XNH_2 + 2Cl.CH_2COOH + 2NaC_2H_3O_2 = 2NaCl + 2C_2H_4O_2 + 2H_2O + X.<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>NX.$$

Die abweichenden Eigenschaften der Substanzen, welche hier von gleicher Zusammensetzung erhalten werden, aber sich durch Aussehen, Löslichkeit, Schmelzpunkt und in gewissem Sinne auch durch das chemische Verhalten unterscheiden, fordern zu weiteren Versuchen auf. Die vorläufige Moleculargewichtsbestimmung spricht nicht für Polymerie. Zunächst soll nun die Möglichkeit ins Auge gefasst werden, ob die unlösliche, amorphe Modification eventuell einer Gruppe kernsubstituirter Phenylenverbindungen angehört, deren Typus der folgende wäre:

$$C_6H_4<\begin{matrix}NH\,.\,CH_2\,.\,CO\,.\,NH\\CO\text{——————}CH_2\end{matrix}>C_6H_4.$$

Hoffentlich giebt die Oxydation und die Einwirkung der salpetrigen Säure Aufschluss.

VIII. Primäre Basen und α-halogensubstituirte Ester (Bischoff, Hausdörfer): die schwer löslichen, amorphen Modificationen.

IX. Anilide substituirter Glycocolle geben mit den halogensubstituirten Estern gleichfalls die schwer löslichen amorphen Modificationen (Bischoff, Hausdörfer).

X. Die sub IX genannten Anilide reagiren mit den eben genannten Estern bei Gegenwart von Natriumacetat (Hausdörfer) folgendermaassen:

$$XNH.CH_2.CO.NHX + Cl.CH_2COOC_2H_5 + NaC_2H_3O_2 = NaCl + C_2H_4O_2 + XN<\begin{matrix}CH_2\,.\,CONH\,.\,X\\CH_2\,.\,COOC_2H_5\end{matrix}$$

Aus diesem Ester kann die Säure und aus ihr nach III das α-δ-Diacipiperazin gewonnen werden.

XI. Dieselben Ingredientien aber mit Natriumäthylat reagiren (Hausdörfer) nach folgendem Schema:

$$XNH.CH_2.CONH.X + ClCH_2COOC_2H_5 + NaOC_2H_5 = NaCl + 2C_2H_6O + X.N<\begin{matrix}CH_2\,CO\\CO\,.\,CH_2\end{matrix}>NX.$$

Hier wird also direct dasjenige Piperazin gebildet, welches isomer ist mit dem nach X erhaltenen. Die Verallgemeinerung dieser Reaction behalte ich mir vor.

XII. Durch die Einwirkung von Chloracetamid auf primäre Basen entstehen α-δ-Diacipiperazine (Bischoff):

$$XNH_2 + 2ClCH_2CONH_2 = XN{<}\begin{matrix}CH_2\,CO\\CH_2\,CO\end{matrix}{>}NH + HCl + NH_4Cl.$$

Der Vollständigkeit wegen schliesse ich hier noch die von Widman und Abenius aufgefundenen Reactionen an:

XIII. $$2XNH.COCH_2Br + 2KOH = 2KBr + 2H_2O + XN{<}\begin{matrix}CO\,CH_2\\CH_2\,CO\end{matrix}{>}N.X$$

und

XIV. $$XN{<}\begin{matrix}COCH_2\,Cl\\CH_2COOH\end{matrix} + H_2NX = X\dot{N}{<}\begin{matrix}CO\,CH_2\\CH_2\,CO\end{matrix}{>}NX + H_2O + HCl.$$

Die beschriebenen Reactionen scheinen nicht unbegrenzt für alle Homologen zu gelten. Die hierbei sich ergebenden Grenzen werden durch das Studium einer grösseren Anzahl der sich ergebenden Combinationen zu erkennen sein, worüber später berichtet werden soll.

---

345. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber bisubstituirte Bernsteinsäuren. I.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

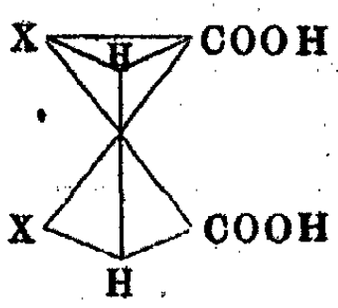
(Eingegangen am 3. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Erforschung der eigenartigen Isomeriefälle, welche man bei den zweifach substituirten Bernsteinsäuren beobachtet hat, veranlasste uns die Weinsäuren einer erneuten Untersuchung zu unterziehen, über welche im Folgenden kurz berichtet werden soll. Die Benennung der nach Analogie der Weinsäuren zu erwartenden Isomeren wollen wir schon jetzt vornehmen, um kürzere Ausdrücke für die Discussion der verschiedenen Formeln zu haben. Nachdem sich die Ausdrücke »Rechts« und »Links« für die optisch activen Isomeren mit Recht fest eingebürgert haben, wird die Bezeichnung »Anti«, welche früher für die Linksweinsäure gebraucht wurde, überflüssig und wir adoptiren dieselbe, wie dies auch der Eine von uns schon seither[1]) des öfteren gethan hat, für jene Configuration, in welcher nach der van't Hoff-schen Anschauung im einen System die entgegen-(»anti«)-gesetzte Reihenfolge der Bindung im räumlichen Sinne anzunehmen ist. Für

[1]) Diese Berichte XXI, 2096 ff.; XXII, 389.

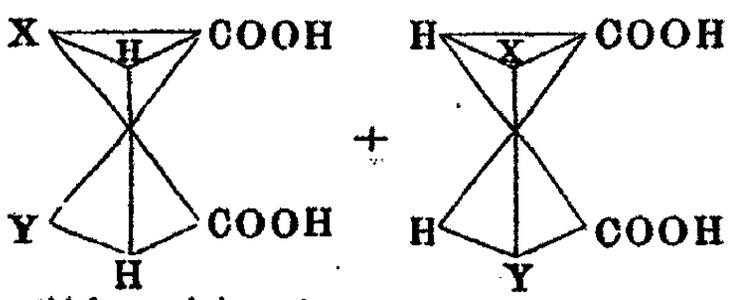
die Weinsäure ist danach die Bezeichnung Anti synonym mit der der sogenannten Mesoweinsäure. Das Präfix »Meso« dagegen möchten wir denjenigen Substanzen zuerkennen, welche bei gleichfalls entgegengesetzter Reihenfolge der Bindungen nicht durch intramoleculare Compensation optisch inactiv sind, sondern durch Combination je zweier Molekeln, in ähnlicher Weise wie die »Para«-Derivate (der Paraweinsäure entsprechend), welch' letztere jedoch gleiche Reihenfolge in den beiden Systemen derselben Molekel aufzuweisen haben. Danach hätten wir folgende Fälle:

1. Anti.



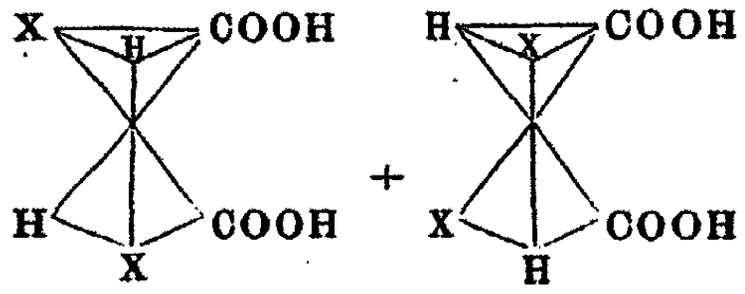
(seither bei der Weinsäure »Meso«).

2. Meso.



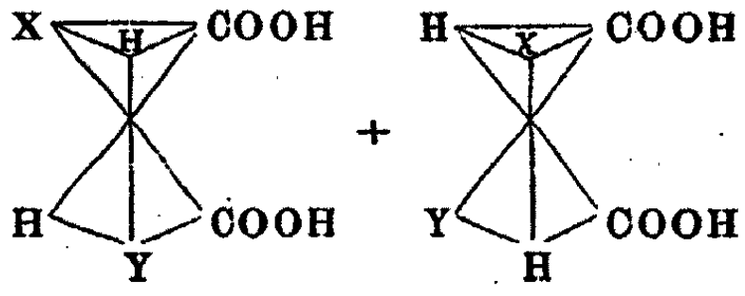
(bisher unbekannt).

3. Para.



(Traubensäure.)

4. Para.



(bisher unbekannt).

Für die im Folgenden aufgeführten Derivate bedeutet X = OH, CH_3, C_2H_5; Y = $CH_2C_6H_5$ und CH_3, wenn X = C_2H_5 ist. Es handelt sich also um die symmetrischen Dioxy-, Dimethyl-, Diäthyl-, und Aethylbenzylbernsteinsäuren.

Bekanntlich war das Auffinden der früher nicht erwarteten Isomeren durch gewisse Unregelmässigkeiten der Schmelzpunkte und der Löslichkeitsverhältnisse angebahnt worden. Da man mit Recht auf die Reinheit eines Präparates vom Verhalten des Körpers beim Schmelzen Schlüsse zu machen geneigt ist, so musste bei der theilweise höchst schwierigen Trennung der Isomeren die Constanz des Schmelzpunktes der einzelnen Fractionen eine wichtige Rolle spielen. Es war nun sehr auffallend, wie weit die Angaben über die Schmelzpunkte der vier Weinsäuren in der Literatur auseinandergehen. Obwohl es nahe lag, dass wegen der beim Schmelzen eintretenden Zersetzung keine scharfen Temperaturintervalle würden beobachtet werden können, haben wir uns doch überzeugt, dass viele der Angaben früherer Forscher auf Unreinheit der Präparate zurückzuführen sind. Wir stellen dieselben hier nach der Originalliteratur zusammen, welche von den Lehrbüchern in sehr verschiedener Weise berücksichtigt wird.

Rechtsweinsäure schmilzt bei

120° Erdmann, Ann. Pharm. 21, 10;
etwa 135° Schiff, Ann. Pharm. 125, 133;
130—140° Liebig, Handbuch der organ. Chem. S. 901;
150° Weniselos, Ann. Pharm. 15, 133;
160—170° Fremy, Ann. Pharm. 78, 304;
gegen 170° Gmelin, Handbuch 5, 380;
zwischen 170—180° Laurent und Gerhardt, Ann. Pharm. 70, 349;
ungefähr 200° Fremy, Ann. Pharm. 29, 141.

Die Lehrbücher von Beilstein, Fittig, Laubenheimer, Richter, Roscoe-Schorlemmer, Wurtz nahmen auf: Schmelzpunkt »135°«;

diejenigen von Gmelin, Kolbe-Meyer, Wislicenus »bei 170°«;

endlich Gorup-Besanez und Wurtz (Dictionaire de chimie): »bei 170—180°«.

Unsere Beobachtungen ergaben folgendes Bild:

Anfangstemperatur des Bades 155°. Mit der Lupe beobachtet.

	Ia	Ib	IIa	IIa	III
Spurenweises Erweichen	163	165	163	165	167
Beginn des Schmelzens	167	169	167	168	168
Vereinigung zu einem Tröpfchen .	168	170	169	170	170
Klar: d. h. keine Krystalle mehr .	170	170.5	170	170.5	170
Zersetzung: d. h. Gasblasen . . .	168	270	169	170	170

Präparat I war lufttrockene reinste Säure des Handels, II gereinigt durch Umkrystallisiren aus Wasser, durch Titrirung und Polarisiren geprüft und zu den im folgenden beschriebenen Versuchen benutzt; vor der Schmelzpunktsbestimmung bei 110° getrocknet.

No. III endlich war Linksweinsäure, von Schuchhard bezogen, aus Wasser umkrystallisirt, bei 110° getrocknet und wie II auf Reinheit geprüft. Angaben anderer Autoren über den Schmelzpunkt der Linksweinsäure konnten wir nicht auffinden. Es ist damit bestätigt, was schon Pasteur anführt, dass sich die Linkssäure der Rechtssäure gleich verhält.

Traubensäure-Paraweinsäure.

Beilstein: »völlig übereinstimmend mit der Weinsäure«, Schmelzpunkt 135°.

Kolbe-Meyer: »verträgt eine Temperatur von 200°, ohne zu schmelzen und Zersetzung zu erleiden; wenig höher erhitzt, bei etwa 202°, schmilzt die Traubensäure«.

Fittig: »wasserfrei bei 198—201°«.

Fremy [1]): »über 200°«.

Wurtz [2]): »bildet erst Anhydride und zersetzt sich oberhalb 200°«.

Gorup-Besanez: »(entwässert) bei 204°«.

Reiset und Millon [3]): »bläht sich bei 185—190° auf und zeigt erst bei 195—200° reichliche Entwickelung eines Gases«.

Roscoe-Schorlemmer: »bei 202°«.

Wir beobachteten Folgendes:

	Anfangstemperatur des Bades 180°;		75°.
	Ia	Ib	II
Spurenweises Erweichen	200°	200°	203°
Beginn des Schmelzens	205°	206°	204°
Tröpfchenbildung	205°	206°	—
Klar von Krystallen	206°	206.5°	203°
Zersetzung (verflüchtigt sich unter Schäumen)	206°	206.5°	203°

Präparat I war von Schuchard bezogen, aus Wasser mehrfach krystallisirt, titrirt, polarisirt und bei 110° getrocknet, also frei von Krystallwasser. Präparat II war ebenso gereinigt aber lufttrocken, also mit Krystallwasser, verwendet.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 29, 161.

[2]) Dict. di chimie III, 227.

[3]) N. Ann. Chim. Phys. 8, 285.

Antiweinsäure (seither »Meso«).

Tanatar [1]): »bei 110° zu einer halbflüssigen Masse schmelzend«.

Przybytek [2]): »nach dem Verlust des Krystallwassers bei 139° schmelzend«.

Dessaignes [3]): »bei 140°«.

Die Säure wurde nach der Methode von Jungfleisch [4]) dargestellt und erwies sich in allem übereinstimmend mit derjenigen Säure, welche gewonnen wurde, als das von Hrn. Prof. Jungfleisch in freundlichster Weise zur Verfügung gestellte »Meso« weinsaure Kali verarbeitet wurde.

Das Präparat war zuletzt aus Wasser umkrystallisirt worden. Die krystallwasserhaltige, lufttrockene Säure zeigt ein ganz anderes Verhalten als die Parasäure, indem sie schon bei 70° erweicht, dabei theilweise schmilzt, bei 85° zwar im Röhrchen herunterfliesst, aber noch Kryställchen enthält und schliesslich erst bei 180° vollkommen klar wird.

Dagegen lassen sich von der bei 110° getrockneten wasserfreien Säure, wenn sie direct aus dem Exsiccator in das auf 130° vorgewärmte Bad gebracht wird, folgende genauere Angaben machen:

	a	b
Spurenweises Erweichen . .	135°	136°
Beginn des Schmelzens . . .	140°	139°
Tröpfchenbildung	143°	142.5°
Klar von Krystallen	143°	142.5°
Zersetzung (Gasbläschen) . .	143°	143°

Charakteristisch ist, dass die beim Schmelzen auftretenden Gasbläschen nicht emporsteigen, sondern in der zähen Flüssigkeit mikroskopisch fein vertheilt sind, so dass die geschmolzene Masse dem unbewaffneten Auge den Eindruck eines porcellanartigen Körpers macht.

Ferner wurde die Löslichkeit des sauren Kalisalzes der Antiweinsäure bestimmt, welches in grossen Krystallen erhalten werden kann. Wir geben folgende Zusammenstellung, da die Angaben der Handbücher auch hierüber manches ungenaue enthalten.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 1384; Kekulé und Anschütz, loc. cit. XIV, 714.
[2]) Diese Berichte XVII, 1413.
[3]) Ann. Chem. Pharm., 2. Supl., S. 245.
[4]) Compt. rend. 75, 439 und 1769.

Die Säuren lösen sich bei 15°, je ein Theil in

Rechts- [1])	Links- [1])	Para- [2])	Anti- [2])
0.76	0.76	5.85	0.8 Theilen Wasser.

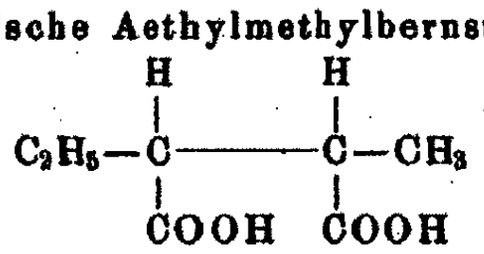
die sauren Kalisalze bei 19°, je ein Theil in

ca. 187 [3])	187 [3])	180 [4])	8 Theilen Wasser.

Aus dem Mitgetheilten geht hervor, dass man in der That im Stande ist, die vier Weinsäuren soweit zu reinigen, dass nicht allein die qualitativen Kriterien, d. h. das Verhalten zu Reagentien, und das quantitative Kriterium der Ergebnisse der Titration und Polarisation, sondern auch eine Constanz des Schmelzpunktes bezw. Zersetzungspunktes erreicht werden kann.

Neu dargestellt wurden durch die bekannten Malonsäureestermethoden die Aethylmethyl und die Aethylbenzylbernsteinsäure. Erstere hat Hr. Jastrzembsky, letztere Hr. Boetz näher untersucht. Bis jetzt ist es indess nicht gelungen, die von der Theorie geforderten zwei Isomeren zu isoliren, sondern es haben sich die einzelnen Fractionen nach Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen als ziemlich einheitlich herausgestellt. Auch das Leitvermögen deutet bei der Benzyläthylbernsteinsäure daraufhin, dass trotz der kleinen Abweichungen in den Schmelzpunkten kaum ein Gemisch von Isomeren vorlag. Die verschiedenen Rückstände, welche bei der Darstellung dieser Säuren erhalten wurden, und in welchen vermuthlich die fehlenden Isomeren enthalten sind, wird Hr. Mintz demnächst aufarbeiten und darüber an einem andern Ort berichten.

Symmetrische Aethylmethylbernsteinsäure:



Durch Einführung von Methyl in den Butenyltricarbonsäureester entstand der unter geringer Zersetzung bei 270° siedende Methylbutenyltricarbonsäureester, dessen specifisches Gewicht bei 15° C. gegen Wasser gleicher Temperatur 1.0603 beträgt. Zur Verseifung wurden die im Vacuum zwischen 172 und 190° übergegangenen Antheile verwendet. Die Verseifung vollzog sich unter Kohlensäureentwicklung in analoger Weise durch Schwefelsäure, wie dies früher [5]) von den Diäthylverbindungen beschrieben worden war.

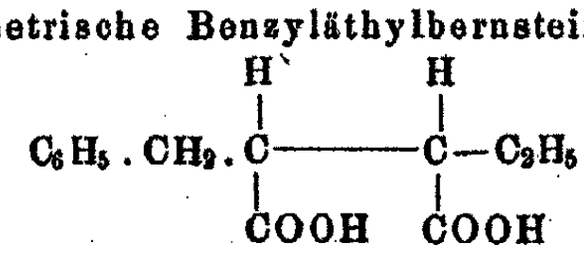
[1]) Leidie, Fresenius' Zeitschr. f. analyt. Chem. 22. 269.
[2]) Dessaignes, Ann. Chem. Pharm., 2. Supl., 245.
[3]) Alluard, Jahresberichte für 1864, 94.
[4]) Fresenius, Ann. Chem. Pharm. 41, 1.
[5]) Diese Berichte XXI, 2094.

Die bis jetzt isolirte Aethylmethylbernsteinsäure zeigte nach mehrfachem Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln den constanten Schmelzpunkt 168.5° C.

Die Reinheit der blendend weissen Krystalle wurde durch die Analyse bestätigt:

	Berechnet	Gefunden	
C	52.5	52.6	52.0 pCt.
H	7.5	7.8	7.5 »

Symmetrische Benzyläthylbernsteinsäure:



Der Benzylbutenyltricarbonsäureester wurde als farbloses Oel vom specifischen Gewicht 1.0925 bei 19° gegen Wasser gleicher Temperatur erhalten. Derselbe siedete ohne wesentliche Zersetzung unter einem Druck von 45 mm bei 248° C.

	Berechnet	Gefunden	
C	65.9	66.1	66.1 pCt.
H	7.7	7.4	7.5 »

Die Verseifung des Esters gelang nicht mit Schwefelsäure, wohl aber durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung am Rückflusskühler. Hierbei trat gleichzeitig die Abspaltung einer Carboxylgruppe ein. Durch die an anderer Stelle mitzutheilende Anwendung verschiedener Lösungsmittel wurden Fractionen erhalten, welche vollständig weisse Krystalle darstellten, und deren reinste nach häufigem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 153—155° zeigte. Die Analyse bestätigte die Reinheit der Säure.

	Berechnet	Gefunden	
C	66.1	65.8	66.1 pCt.
H	6.8	6.6	6.7 »

Schliesslich wollen wir noch erwähnen, dass die in der folgenden Mittheilung genannte Monoäthylbernsteinsäure direct in reichlicher Ausbeute und in sehr kurzer Zeit durch Verseifung des Butenyltricarbonsäureesters selbst mit Schwefelsäure dargestellt wurde.

346. C. A. Bischoff und P. Walden: Ueber bisubstituirte Bernsteinsäuren. II.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

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

In den folgenden Tabellen haben wir die Resultate zusammengestellt, welche sich bei der Messung des Leitvermögens der substituirten Bernsteinsäuren ergeben haben. Die Werthe M sind Mittel aus gut übereinstimmenden Einzelbeobachtungen. Die in der Colonne 100 m enthaltenen Zahlen sind ermittelt nach der Formel[1]) $m = \frac{M v}{M \infty}$, die Werthe endlich für 100 k nach der Gleichung[1]) $k = \frac{m^2}{(1-m) v}$ berechnet. Ueber die Darstellung der in Tab. 1, 2, 3, 4, 5, 6 I, 7, 8 und 11 aufgeführten Säuren enthält die vorhergehende Abhandlung das wissenswerthe. Das sub 6 II gemessene saure antiweinsaure Kalium war das Jungfleisch'sche Originalpräparat. Die sub 9 und 10 verzeichneten Säuren waren von Hrn. Dr. Voit in Leipzig dargestellt. Die erste Tabelle enthält ausserdem zum Vergleich die unterdessen von W. Ostwald neuerdings wiederholten Messungen der Weinsäure. Wie weit der Einfluss des als Lösungsmittel dienenden destillirten Wassers geht, auf welchen W. Ostwald wiederholt[2]) hingewiesen hat, kann aus einem Vergleich unserer Beobachtungen an den drei auch von Ostwald in Leipzig gemessenen Weinsäuren[3]) ersehen werden. Bei gut leitenden Säuren machen sich erst bei $v = 1024$ grössere Differenzen bemerkbar. Hier vorgenommene neue Messungen an besonders gereinigter Bernsteinsäure und Brenzweinsäure ergaben Werthe, welche den von W. Ostwald in Leipzig bestimmten Werthen näher standen, als den von ihm früher hier ermittelten Zahlen.

Tab. 1. Rechts-Weinsäure.

	I.	II.	I.	II. (Ostw.)	I.	II. (Ostw.)
v	μ	μ (Ostw.)[3])	100 m	100 m	100 k	100 k
8	30.10	—	8.43	—	0.097	—
16	41.72	41.55	11.69	11.67	0.097	0.096
32	57.85	57.60	16.20	16.20	0.098	0.098
64	79.07	78.76	22.15	22.12	0.0985	0.098
128	106.6	106.2	29.86	29.85	0.099	0.099
256	140.6	141.5	39.38	39.80	0.100	0.103
512	183.6	184.5	51.4	51.8	0.106	0.109
1024	232.0	236.0	65.0	66.3	0.118	0.127
		μ_{∞} (I) = 357			μ_{∞} (II) = 356	
		K = 0.097			K = 0.097	

[1]) Zeitschr. f. phys. Chem. II, 277. [2]) Zeitschr. f. phys. Chem. III, 286.
[3]) Zeitschr. f. phys. Chem. III, 372.

Tab. 2. Links-Weinsäure.

v	μ	100 m	100 k
8	—	—	—
16	41.55	11.64	0.096
32	57.89	16.22	0.098
64	79.15	22.17	0.099
128	106.6	29.86	0.099
256	140.6	39.38	0.100
512	182.2	51.04	0.104
1024	232.0	65.0	0.118

$\mu_\infty = 357$
K = 0.097

Tab. 3. Para-Weinsäure.

μ	100 m	100 k
29.97	8.40	0.097
41.70	11.68	0.097
57.85	16.20	0.098
79.00	22.13	0.098
106.6	29.86	0.099
140.6	39.38	0.100
183.4	51.37	0.106
231.9	65.0	0.118

Tab. 4. Anti-Weinsäure [1]).

v	μ	100 m	100 k
16	33.33	9.34	0.060
32	46.04	12.90	0.060
64	63.88	17.89	0.061
128	86.28	24.17	0.060
256	114.8	32.16	0.060
512	150.2	42.00	0.060
1024	190.4	53.33	0.060

$\mu_\infty = 357$
K = 0.060

Tab. 5. Saures Kalisalz der

	R-Weins.	Links-Weins.	Para-Weins.
32	95.0	95.2	95.2
64	102.6	102.6	102.4
128	110.1	110.4	110.0
256	120.5	120.8	120.5
512	135.5	136.0	135.6
1024	155.6	155.4	155.0

Tab. 6. Saures anti-weinsaures Kali

I.	II. (Jungfl.)
89.3	89.2
95.6	95.3
101.0	100.7
107.6	107.5
116.3	116.2
128.3	128.1

Tab. 7. Monoäthylbernsteinsäure (Schmp. 98°)

v	μ	100 m	100 k
32	17.80	5.04	0.0084
64	24.83	7.03	0.0083
128	34.33	9.73	0.0082
256	46.84	13.3	0.0079
512	63.73	18.1	0.0078
1024	84.40	23.9	0.0073

$\mu_\infty = 353$
K = 0.0083

Tab. 8. Aethylmethylbernsteinsäure (Schmp. 168.5°)

μ	100 m	100 k
27.40	7.78	0.0205
38.24	10.86	0.0207
52.90	15.03	0.0207
71.88	20.42	0.0205
96.82	27.51	0.0204
126.4	35.91	0.0197

$\mu_\infty = 352$
K = 0.0206

[1]) Bezüglich der Benennung vergl. die vorhergehende Abhandlung.

Tab. 9. Anti-Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 120°)

v	μ	100 m	100 k
32	21.20	6.01	0.0120
64	29.91	8.47	0.0123
128	41.62	11.79	0.0123
256	57.12	16.2	0.0122
512	77.39	21.9	0.0120
1024	102.2	29.0	0.0115

$\mu_\infty = 353$

$K = 0.0122$

Tab. 10. Para-Dimethylbernsteinsäure (Schmp. 194°)

μ	100 m	100 k
26.35	7.47	0.0189
36.93	10.46	0.0191
51.06	14.46	0.0191
69.51	19.7	0.0189
93.46	26.5	0.0186
122.7	34.8	0.0181

$\mu_\infty = 353$

$K = 0.0190$

Tab. 11. Benzyläthylbernsteinsäure.

A. Schmp. 151° B. Schmp. 154°

v	μ_1	μ_2	μ	100 m	100 k
32	—	—	—	—	—
64	42.5	42.3	42.4	12.1	0.0261
128	58.8	58.6	58.7	16.8	0.0264
256	79.5	79.1	79.3	22.7	0.0260
512	106.4	105.8	106.1	30.3	0.0258
1024	138.0	136.7	137.4	39.3	0.0248

$\mu_\infty = 350$

$K = 0.0262$

Die substituirten Bernsteinsäuren lassen sich nunmehr in folgende Reihe ordnen:

	$C_2H_2(COOH)_2$ +	K.	Schmp.
I.	Bernsteinsäure[1]), H, H	0.00665	180°
II.	Aethylbernsteinsäure, H, C_2H_5	0.0083	98°
III.	Brenzweinsäure[1]), H, CH_3	0.0086	112°
IV.	Antidimethylbernsteinsäure, CH_3, CH_3	0.0122	120°
V.	Paradimethylbernsteinsäure, CH_3, CH_3	0.0190	194°
VI.	Methyläthylbernsteinsäure, CH_3, C_2H_5	0.0206	168.5°
VII.	Paradiäthylbernsteinsäure, C_2H_5, C_2H_5	0.0245	192°
VIII.	Benzyläthylbernsteinsäure, C_7H_7, C_2H_5	0.0262	154°
IX.	Antidiäthylbernsteinsäure, C_2H_5, C_2H_5	0.0343	128°
X.	Aepfelsäure[1]), H, OH	0.0395	?
XI.	Antiweinsäure, OH, OH	0.060	140—143°
XII.	Rechts-, Links-, Paraweinsäure, OH, OH	0.097	170° bezw. 205—206°.

Wir behalten uns vor, nach Vervollständigung des Beobachtungsmateriales auf die schon jetzt auffallenden Beziehungen bei den geometrisch Isomeren zurückzukommen.

Merkwürdig erscheint, dass die beiden symmetrischen Dimethylbernsteinsäuren (Anti und Para) sich nicht wie die entsprechenden

[1]) Den letzten Publicationen W. Ostwald's entnommen. Zeitschrift für phys. Chemie III, 285, 370.

Diäthyl-, sondern wie die Dioxybernsteinsäuren verhalten. Wiederholte Controlbestimmungen ergaben indess immer dasselbe Verhältniss. Einen zwingenden Grund hieraus abzuleiten, um die Constitution der Diäthylsäuren anders anzunehmen, als dies früher von dem Einen von uns geschehen ist, vermögen wir nicht. Denn die Analogie der Schmelzpunkte, Löslichkeitsverhältnisse, sowie der gegenseitigen Umwandlungen scheint uns eine stärkere Stütze für die analoge Constitution, als dieses eine abweichende Verhalten in Bezug auf die Leitfähigkeit. Definitiv ist ja die »Construction« dieser Substanzen erst als aufgeklärt anzusehen, wenn eine derselben in optisch active Derivate gespalten wird. Die hierauf gerichteten eifrigen Bemühungen waren bis jetzt leider nicht erfolgreich. Während die Versuche, durch die Salze eine Spaltung herbeizuführen, wegen der lange Zeit erfordernden Krystallisationsvorgänge noch nicht zum Abschluss gekommen sind, haben die Untersuchungen, welche Hr. Dr. Meyer in dankenswerther Weise im hiesigen Laboratorium ausgeführt hat, kaum einen Zweifel gelassen, dass durch Pilzwirkung — analog der Zerlegung der Traubensäure und ähnlicher Körper — hier kein Zerfall der Moleküle herbeizuführen ist. Da Hr. Dr. Meyer die ihm als Botaniker interessante Seite dieser Frage anderweitig zu verfolgen gedenkt, so wollen wir hier nur noch mittheilen, dass durch zahlreiche Controlversuche festgestellt wurde: Die parasymmetrische Diäthylbernsteinsäure ist bei Anwesenheit der nothwendigen Salzgemische nicht ernährungstüchtig für: Penicillium glaucum, Mucor mucedo, Bacillus subtilis und Saccharomyces cerevisiae. Auch die Antisäure in gleichfalls vielfach variirten Concentrationen vermochte nicht das Penicillium glaucum zu ernähren. Nach monatelangen Versuchen wurden die ursprünglichen Säuren wieder aus den Versuchsflüssigkeiten isolirt. Dagegen verhindern beide Säuren das Wachsthum und die Vermehrung des Pilzes nicht, wenn eine Substanz wie Ammoniumacetat zugesetzt wird. So lange von letzterem noch Antheile vorhanden sind, gedeiht die Vegetation reichlich. Später hält sie inne und schliesslich wird auch hier die ursprüngliche Säure wieder gefunden. Es ist dies insofern bemerkenswerth, als unseres Wissens bis jetzt die Spaltung durch Pilzthätigkeit nur geglückt ist bei Substanzen, welche die Hydroxyl- oder die Amidogruppe an Kohlenstoff gebunden enthalten. Da die Bernsteinsäure selbst nicht spaltbar sein wird, aber als ernährend bekannt ist, so werden die nächsten Versuche sich auf die Monomethylbernsteinsäure erstrecken. Bei letzterer scheint nach in allerletzter Zeit gemachten Beobachtungen das Cinchoninsalz besser zu krystallisiren, als bei den Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren, so dass man hoffen kann, das Problem zu lösen: Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen zu spalten, welche keine Hydroxyl- oder Amidogruppen enthalten.

347. A. Ladenburg und C. Oelschlägel: Ueber das »Pseudo-Ephedrin«.

(Aus dem chemischen Institut zu Kiel.)

(Eingegangen am 6. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren hat Nagai aus der Pflanze: »Ephedra vulgaris« ein Alkaloïd das »Ephedrin« dargestellt, über welches jedoch bisher wegen Mangels an Material ausser seiner physiologischen Wirkung [1]) und dem Schmelzpunkte seines Chlorhydrats — der bei 210° liegt — leider nichts weiter bekannt ist. Der Firma E. Merck, Darmstadt, ist es nun gelungen, aus derselben Gattung: »Ephedra« einen zweiten Körper zu isoliren, den sie vorläufig »Pseudo-Ephedrin« genannt hat. Zum Zweck einer Untersuchung wurden uns etwa 80 g von Pseudo-Ephedrinchlorhydrat zur Verfügung gestellt, wofür wir hier an dieser Stelle nicht verfehlen wollen, unsern besten Dank auszusprechen. Im Folgenden theilen wir die Resultate unsrer Untersuchung mit, aus der nicht nur die Zusammensetzung, sondern auch mit ziemlicher Sicherheit die Constitution dieses Körpers hervorgeht.

Was die Darstellung des Pseudo-Ephedrins anlangt, so wird — wie H. Merck freundlichst mittheilt — das Kraut der Pflanze zunächst mit Alkohol ausgezogen, derselbe dann abdestillirt und der Extract zur weiteren Reinigung mit Ammoniak versetzt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Das nach dem Abdestilliren des letzteren zurückbleibende Pseudo-Ephedrin wird in das salzsaure Salz verwandelt und dieses durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Aetheralkohol gereinigt.

Das so erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in farblosen feinen Nadeln, die in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich sind und bei 176° (uncorr.) schmelzen.

Aus den Analysen ergab sich als Formel: $C_{10}H_{15}NOHCl$.

	Ber. für $C_{10}H_{15}NOHCl$	Gefunden	
C	59.57	59.70	59.82 pCt.
H	7.94	7.84	7.88 »
N	6.95	—	7.07 »
Cl	17.57	—	17.76 »

Um die Base selbst zu erhalten, wurde das Chlorhydrat durch kohlensaures Kali gefällt und die Base mit Aether ausgeschüttelt, nach dessen Verdunsten sie in sehr schönen, messbaren Krystallen zurückbleibt. Dieselben schmelzen bei 114—115° (uncorr.) und haben einen schwachen, aber sehr angenehmen Geruch. In Aether und Alkohol ist die Base

[1]) Berliner klinische Wochenschrift 1887, No. 38.

leicht, in kaltem Wasser schwer-löslich, etwas leichter löslich in heissem Wasser.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO$	Gefunden
C	72.72	72.89 pCt.
H	9.09	9.35 »

Zur Bestimmung des Moleculargewichts der Base wurde die Raoult'sche Methode in Anwendung gebracht, und zwar bedienten wir uns des von Eykmann beschriebenen Apparates und wählten wie dieser Phenol als Lösungsmittel.

I. 0.1936 g Substanz gelöst in 9.9266 g Phenol ergaben eine Erniedrigung von 0.83°.

II. 0.1921 g Substanz gelöst in 9.9520 g Phenol eine Erniedrigung von 0.85°.

Hieraus resultiren als Moleculargewicht:

I. 178
II. 172 } statt 165.

Von den Salzen des Pseudo-Ephedrins fallen das Pikrat, Perjodid, Jodkadmium- und Jodwismuthsalz sämmtlich ölig; das Platinsalz hinterbleibt beim Eindampfen als Oel, das sich mit Wasser zersetzt. Das Goldsalz fällt sofort körnig aus, löst sich leicht in heissem Wasser, bei langsamem Auskrystallisiren bildet es lange, verzweigte Nadeln.

Eine Goldbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO\,H\,Cl\,Au\,Cl_3$	Gefunden
Au	38.94	38.93 pCt.

Das brom- und jodwasserstoffsaure Salz, besonderes letzteres krystallisiren schön aus nicht zu verdünnter Lösung; sie lassen sich am besten aus absolutem Alkohol umkrystallisiren.

Das jodwasserstoffsaure Salz schmilzt bei 165° (uncorr.) das bromwasserstoffsaure Salz bei 174—75° (uncorr.).

Analyse des bromwasserstoffsauren Salzes:

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO\,HBr$	Gefunden
C	48.82	49.05 pCt.
H	6.51	6.84 »

Analyse des jodwasserstoffsauren Salzes:

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO\,HJ$	Gefunden
C	41.02	41.05 pCt.
H	5.47	5.60 »

Um festzustellen, ob der Körper ein primäres, secundäres oder tertiäres Amin sei, wurde das salzsaure Salz mit salpetrigsaurem Kali behandelt. Es schied sich bald nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade ein gelbliches Oel ab, das, mit Aether geschüttelt und nach Verdunsten desselben unter den Exsiccator gestellt, nach kurzer Zeit zu einer festen Masse erstarrte. Dieselbe schmilzt bei 80—82°.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Ber. für $C_{10}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N	14.43	14.78 pCt.

Es war demnach ein Nitrosamin entstanden und das Pseudo-Ephedrin muss als eine secundäre Base angesehen werden.

Zur weiteren Ermittelung der Constitution der Base wurden 5 g derselben mit übermangansaurem Kali oxydirt. Nachdem der Braunstein abgesaugt, das Filtrat mit Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt und bis auf ein geringes Volumen eingedampft war, wurde zu demselben ungefähr die gleiche Menge Alkohol hinzugefügt, das ausgefallene schwefelsaure Kali abfiltrirt und das Filtrat mit essigsaurem Kupfer versetzt. Dasselbe erzeugte schon in der Kälte einen Niederschlag. Das gut ausgewaschene Kupfersalz wurde mit Schwefelwasserstoff zerlegt und das Filtrat von dem gebildeten Schwefelkupfer eingedampft. Es schieden sich bald glänzende Blättchen aus, deren Geruch allein schon mit ziemlicher Sicherheit auf Benzoësäure hinwies.

Sie waren leicht sublimirbar, stickstofffrei und zeigten einen Schmelzpunkt von $119^1/_2$—$120^1/_2{}^0$, so dass jetzt ausser Zweifel war, dass Benzoësäure vorlag. Eine stickstoffhaltige Säure konnte weder in dem schwefelsauren Kali haltigen Niederschlage, erzeugt durch Zusatz von Alkohol, noch in dem Filtrat vom Kupfersalz gefunden werden.

Die Oxydation hatte also nur Benzoësäure ergeben.

Um nun zu prüfen, ob der Körper die Benzoylgruppe enthalte, wurde das salzsaure Salz mit concentrirter Salzsäure eingeschmolzen und 3—4 Stunden auf 180° erhitzt. Es hatte sich keine Benzoësäure abgespalten, wohl aber war eine Spaltung in anderem Sinne erfolgt. Es hatte sich ein grünlich dickflüssiges Oel abgeschieden, das von dem übrigen Röhreninhalte durch Schütteln mit Aether getrennt und nach Verdunsten desselben im Vacuum destillirt wurde. Nur ein sehr geringer Theil ging zwischen 130—150° über, die grösste Menge verharzte im Kölbchen und destillirte selbst bei einer Temperatur von 280° nicht über. Leider hatten wir von ersterem Theil so wenig erhalten, dass es unmöglich war, ihn selbst näher zu untersuchen, wir mussten uns begnügen, denselben der Oxydation mit übermangansaurem Kali zu unterwerfen. Das vom Braunstein abgesaugte, durch Eindampfen eingeengte Filtrat wurde mit Schwefelsäure angesäuert, es entstand sofort ein Niederschlag in Form weisser, glänzender Blättchen, die beim Trocknen auf dem Wasserbade den charakteristischen, unverkennbaren Geruch der Benzoësäure verbreiteten. Da dieselben ausserdem sublimirbar waren und nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser den Schmelzpunkt der Benzoësäure besassen (120—121°), so war auch hier sicher gestellt, dass die betreffende Säure Benzoësäure war.

Der übrige salzsaure Röhreninhalt wurde alkalisch gemacht und destillirt. Es ging eine leicht flüchtige Base über, welche sich durch eine Analyse ihres Platinsalzes als Methylamin erwies.

Ber. für $(CH_3NH_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	41.25	41.12 pCt.
C	5.09	4.94 »
H	2.54	2.74 »

Mit einiger Wahrscheinlichkeit dürfte nach dem Gesagten das Pseudo-Ephedrin folgende Constitutionsformel besitzen:

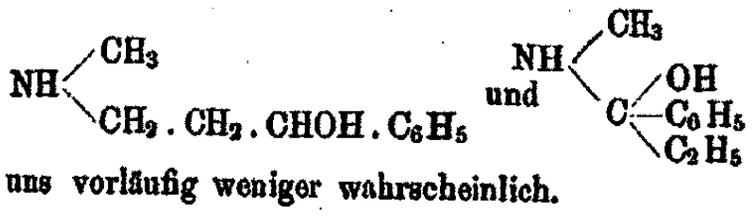
Für dieselbe spricht der Umstand, dass wir beim Erhitzen des salzsauren Salzes mit concentrirter Salzsäure auf nur 120° nach oben angegebener Methode ein Platinsalz erhielten, dessen Analyse darauf hinwies, dass dem Methylamin eine kohlenstoffreichere Base — nach der aufgstellten Formel könnte dies Methyläthylamin sein — beigemengt war.

Ferner lässt sich auch mit jener Formel sehr leicht das Resultat der zuletzt erwähnten Oxydation mit Permanganat in Einklang bringen, indem wir annehmen, dass bei der Destillation im Vacuum der bei 130—150° übergehende Theil aus einem Gemenge von Benzylalkohol und Phenyläthylcarbinol bestand, die dann beide bei der Oxydation Benzoësäure ergaben.

Es wären somit in dem Pseudo-Ephedrin zwei vertretbare Wasserstoffatome enthalten. Um dies nachzuweisen, wurde die Benzoylverbindung dargestellt, indem zu der Base bei Gegenwart von concentrirter Natronlauge vorsichtig, am besten unter Abkühlen, ein Ueberschuss von Benzoylchlorid hinzugesetzt wurde. Nach vollendeter Reaction, die sofort sehr heftig und stürmisch auftritt, wurde das Ganze kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf mit Aether ausgeschüttelt und die ätherische Lösung mehrere Male abwechselnd mit Natronlauge und Schwefelsäure, zuletzt mit Wasser geschüttelt. Nach Verdunsten des Aethers bleibt die Benzoylverbindung als weisse, feste Masse zurück, die, in möglichst wenig absolutem Alkohol ge-

---

[1]) Die zwei anderen noch möglichen Formeln



erscheinen uns vorläufig weniger wahrscheinlich.

löst, aus diesem langsam in schönen Büscheln krystallisirt. Sie schmilzt bei 119—120°. Die Analyse zeigte, dass zwei Wasserstoffatome der Base durch die Benzoylgruppe ersetzt worden sind.

Ber. für $C_{10}H_{13}NO(C_6H_5CO)_2$		Gefunden
C	77.21	77.28 pCt.
H	6.17	6.47 »

Auch die entsprechende Acetylverbindung wurde dargestellt, doch konnte, da dieselbe bisher nicht krystallisirt erhalten wurde, aus der Analyse nicht mit Bestimmtheit ersehen werden, ob die Mono- oder Diacetylverbindung vorlag.

Was die physiologische Wirkung des Pseudo-Ephedrins anlangt, so kann vorläufig nur gesagt werden, dass dasselbe giftig ist und eingenommen mydriatisch wirkt, während eine einprocentige Lösung direct auf das Auge gebracht keine Mydriasis hervorruft.

Zum Schluss wollen wir uns hiermit noch zur Hauptstütze der aufgestellten Constitutionsformel die Synthese dieses Körpers vorbehalten.

---

348. E. Schulze: Betaïn und Cholin aus den Samen von Vicia sativa.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Durch eine von Ritthausen [1]) ausgeführte Untersuchung wissen wir, dass in den Samen der Wicke (Vicia sativa) zwei krystallisirende, stickstoffreiche Körper sich vorfinden, das Vicin und das Convicin, von denen das erstere in ziemlich beträchtlicher, das zweite nur in sehr geringer Menge vorhanden ist. Aufser denselben lassen sich auch Betaïn und Cholin aus den Wickensamen darstellen. Die Gewinnung geschah in folgender Weise: Die fein gepulverten Samen wurden mit Weingeist von durchschnittlich 92½ Vol. pCt. [2]) in der Wärme extrahirt, der Extract der Destillation unterworfen, der dabei verbleibende Rückstand mit Wasser behandelt, die trübe Lösung zur Reinigung mit Gerbsäure und Bleiessig versetzt, dann filtrirt. Das klare Filtrat befreite ich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2], XXIV, 202.

[2]) Für die erste Extraction wurde 95 procentiger, für eine zweite 90 procentiger Weingeist verwendet.

vom gelösten Blei, dunstete es sodann zum Syrup ein und extrahirte den letzteren nach Zusatz von etwas Salzsäure in der Wärme zuerst mit absolutem, dann mit 95 procentigem Weingeist. Die vom Ungelösten abgegossenen, weingeistigen Extracte versetzte ich mit einer alkoholischen Quecksilberchloridsolution[1]). Es schieden sich Quecksilberdoppelsalze aus, welche nach Verlauf mehrerer Tage von der Flüssigkeit getrennt[2]), durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt und sodann mittelst Schwefelwasserstoff zerlegt wurden. Die vom Schwefelquecksilber abfiltrirte Lösung der salzsauren Salze wurde eingedunstet, der Verdampfungsrückstand nach längerem Stehen im Exsiccator mit kaltem absolutem Alkohol behandelt. Salzsaures Cholin ging in Lösung, während ein aus salzsaurem Betaïn bestehender Rückstand blieb. Ein Theil des letzteren Salzes war aber in die Lösung eingegangen und erst durch öfter wiederholtes Eindunsten der letzteren und Wiederaufnehmen in kaltem absolutem Alkohol gelang es mir, das salzsaure Cholin davon zu befreien.

Das salzsaure Betaïn krystallisirte aus Wasser in schönen, grossen Krystallen. Eine auf meine Bitte durch Hrn. Dr. C. Schall in Zürich gütigst ausgeführte Messung derselben ergab Resultate, welche mit den von P. Groth[3]) erhaltenen sehr gut übereinstimmen. Das Golddoppelsalz des Betaïns krystallisirte in breiten Blättchen oder in Prismen und gab bei der Analyse im Mittel 43.16 pCt. Gold, während die Formel $C_5H_{12}NO_2AuCl_4$ 43.10 pCt. Gold verlangt.

Das salzsaure Cholin wurde in das Platindoppelsalz übergeführt. Das letztere krystallisirte in schönen, orangerothen Prismen, welche bei der Analyse im Mittel 31.81 pCt. Platin gaben, während die Formel $(C_5H_{14}NOCl)_2PtCl_4$ 31.61 pCt. Platin verlangt[4]). Eine gleichfalls durch Hrn. Dr. Schall ausgeführte Messung der Krystalle führte zu Resultaten, welche mit den für das Chloroplatinat des Cholins früher erhaltenen[5]) übereinstimmen.

Als der in oben beschriebener Weise durch Extraction mittelst verdünnten Weingeists u. s. w. aus den Wickensamen dargestellte

---

[1]) Durch die Untersuchungen L. Brieger's über die Ptomaïne wissen wir, dass Aufällen mittelst Quecksilberchlorids in alkoholischer Lösung ein ausgezeichnetes Mittel zur Isolirung stickstoffhaltiger Basen ist.

[2]) Die Mutterlauge gab bei längerem Stehen noch eine weitere Ausscheidung der gleichen Art; dieselbe wurde mit der ersten vereinigt.

[3]) Diese Berichte III, 157.

[4]) Platin = 194.6 gerechnet.

[5]) Man vergl. diese Berichte XVIII, 2520, Zeitschr. für physiolog. Chem. XII, 413 und Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie XIX, 60 und 87.

Syrup mit starkem Weingeist behandelt wurde (vergl. oben), blieb ein beträchtlicher Rückstand. Aus der Lösung desselben in wenig Wasser schied sich in feinen, büschelförmig gruppirten Krystallen ein in Wasser schwer löslicher Körper aus, welcher leicht als das von Ritthausen entdeckte Vicin erkannt werden konnte. Die von demselben abfiltrirte Flüssigkeit gab mit Phosphorwolframsäure einen starken Niederschlag, aus welchem sich noch Betaïn gewinnen liess. Beim Auskochen des oben näher bezeichneten Syrups mit Weingeist war also nur ein Theil des Betaïns in den Extract eingegangen, was sich aus der Schwerlöslichkeit des salzsauren Betaïns und anderer Betaïnverbindungen in Weingeist leicht erklärt.

Bei Verarbeitung von 20 kg Wickensamen erhielt ich 11 — 12 g Betaïn und 8 — 9 g Cholinplatinchlorid = 3 — $3^1/_2$ g Cholin.

Schliesslich sei noch ein Resultat erwähnt, zu welchem ein von W. Maxwell und mir ausgeführter Versuch führte. Als wir einen mit verdünnter Salzsäure dargestellten Extract aus Wickensamen nach einem Verfahren, welches mit dem auf den weingeistigen Extract angewendeten im Wesentlichen übereinstimmte, auf Cholin verarbeiteten, erhielten wir ein Platindoppelsalz, welches den Platingehalt des Cholinplatinchlorids besass, aber in Octaëdern krystallisirte — und zwar waren es nach der von Hrn. Dr. Schall ausgeführten krystallographischen Untersuchung reguläre Octaëder. Das bei Zerlegung dieses Platindoppelsalzes erhaltene Chlorhydrat gab Reactionen, welche von denen des Cholins nur in einigen unwesentlichen Punkten abwichen. Das daraus dargestellte Golddoppelsalz stimmte im Gold- wie im Chlorgehalt mit dem Chloraurat des Cholins überein. Es scheint demnach, dass das Cholinplatinchlorid unter gewissen Umständen in regulären Octaëdern zu krystallisiren vermag.

Eine ausführlichere Mittheilung über die im Vorigen kurz dargelegten Versuchsergebnisse soll in der Zeitschrift für physiologische Chemie gemacht werden.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnikums.

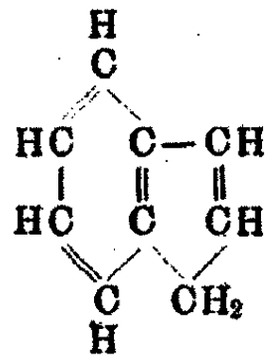
349. W. v. Miller und G. Rohde: Zur Synthese von Indenderivaten.

[Aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule München.]

(I. Mittheilung.)

(Eingegangen am 10. Juli.)

W. v. Miller und Kinkelin [1]) haben vor mehreren Jahren durch Erhitzen von *m*-Nitro-α-methylzimmtaldehyd mit Zinn und Salzsäure einen Körper erhalten, welchen sie als Derivat des hypothetischen Kohlenwasserstoffs



ansprachen, den v. Baeyer und Perkin [2]) einige Zeit vorher unter dem Namen »Indonaphten« in die Wissenschaft eingeführt haben.

Dieser Name ist vortrefflich gebildet, da er die Beziehungen, in denen das Indonaphten zum Indol und Naphtalin steht, in klarster Weise zum Ausdruck bringt. Dennoch möge es uns gestattet sein, zur Verhütung von Verwirrung und der Kürze halber die von W. Wislicenus und von Roser gebrauchte Bezeichnung: »Inden« statt »Indonaphten« und die hiervon sich ableitenden Bezeichnungen für die Derivate zu acceptiren.

In den letzten Jahren sind zahlreiche Indenderivate dargestellt worden, so von Zincke [3]), W. Wislicenus [4]), Gräbe [5]) und Roser [6]). Letzterer hat die Literatur hierüber sehr vollständig zusammengestellt und wollen wir hiermit darauf verweisen. Den von Roser in der Literatur aufgefundenen Indenderivaten fügen wir indessen noch ein weiteres bei, welches als das älteste aller bisher bekannten Indenderivate schon vor 12 Jahren im hiesigen Laboratorium von Th. Göring [7])

---

[1]) W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1249 und 1520.

[2]) Baeyer & Perkin, diese Berichte XVII, 122.

[3]) Zincke, diese Berichte XIX, 2493 und zahlreiche weitere Abhandlungen.

[4]) W. Wislicenus, diese Berichte XX, 593 und Ann. Chem. Pharm. 246, 347.

[5]) Gräbe, diese Berichte XX, 845.

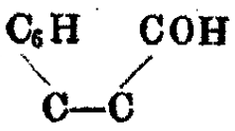
[6]) Roser, diese Berichte XX, 1273 und 1574; Ann. Chem. Pharm. 247, 129—166.

[7]) Th. Göring, Chem. Centralbl. 1877, 808 und 813, sowie Inaug.-Diss.

als Nebenproduct bei der Sulfurirung einer vermuthlich durch etwas Metasäure verunreinigten Parabromhydrozimmtsäure erhalten wurde, ohne dass jedoch die Verbindung damals gedeutet werden konnte. Wir haben es als Bromhydrindon erkannt.

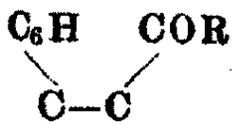
Die Reaction, vermittelst deren v. Miller und Kinkelin vom *m*-Nitro-*α*-methylzimmtaldehyd zum Amidomethylinden gelangten, wurde von uns an vielen Aldehyden geprüft; wir fanden aber hierbei, dass die Reaction nur beim Zusammentreffen einer Reihe von Bedingungen gelingt, und als wir uns hierdurch veranlasst sahen, auch Ketone und Säuren in das Bereich unserer Untersuchung zu ziehen [1]), ergaben sich uns Gesetzmässigkeiten, an deren Hand wir sowohl das Verhalten der von uns hergestellten Verbindungen als auch fast aller von Roser auf Indenbildung geprüften Körper zu deuten vermochten.

Es ergab sich:

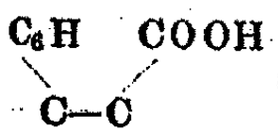
I. Aldehyde von der allgemeinen Form  sind zur Indenbildung nur dann befähigt, wenn sie gleichzeitig

a) eine Seitenkette in der *α*-Stellung zur Aldehydgruppe enthalten;
b) gesättigt sind, oder beim Condensationsverfahren gleichzeitig gesättigt werden;
c) im Benzolkern in der Metastellung einen Substituenten von bestimmtem Charakter enthalten.

Beispiel: Metanitro-*α*-methylzimmtaldehyd.

II. Ketone von der allgemeinen Form  sind noch besser zur Indenbildung befähigt, als die Aldehyde; denn hier fällt die Forderung einer Substitution im Benzolkern weg.

Beispiel: Benzylacetessigester [2]).

III. Säuren von der allgemeinen Form  sind zur Indenbildung befähigt, auch wenn sie keine Seitenkette in der *α*-Stellung haben; sie müssen aber dann gesättigt sein und im Benzolkern einen

---

[1]) Es wurden bereits geprüft: a) mit positivem Ergebniss: *m*-Nitrobenzylmethylaceton, *α*-Methylhydrozimmtsäure, *α*-Phenylhydrozimmtsäure, *m*-Chlorhydrozimmtsäure; b) mit negativem Ergebniss: Metanitrobenzalaceton, Metachlorzimmtsäure, Phenylzimmtsäure, Hydrozimmtsäure.

[2]) »Ob die Carbäthoxylgruppe im Benzylacetessigester die begünstigende Rolle einer *α*-Seitenkette spielt, werden die bereits im Gange befindlichen Versuche mit Benzylaceton ergeben.«

Metasubstituenten von bestimmtem Charakter enthalten. Fehlt letzterer, so müssen sie einen α-Substituenten enthalten.

Beispiele: Metachlorhydrozimmtsäure, α-Methylhydrozimmtsäure, Bromzimmtsäuren von Roser.

Dass auch die Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 120°, welche Roser ein Indenderivat lieferte, das Brom in der α-Stellung enthält, wurde neuerdings von Michael [1]) glaubhaft gemacht. Nach vorläufigen Versuchen findet die Indenbildung übrigens auch statt, wenn der α-Substituent eine Kohlenstoffseitenkette ist. Die α-Methylzimmtsäure gab uns nach qualitativem Befund ziemlich zweifellos ein Indon. Die Analyse steht noch aus. Allerdings ist hier die Ausbeute eine höchst geringe, während gesättigte Säuren mit einer α-Seitenkette wie z. B. die α-Methylhydrozimmtsäure Indon in verhältnissmässig guter Ausbeute liefert.

Warum die isomere Dibrom- und Monobromzimmtsäure, welche ja auch Brom in der α-Stellung haben, keine Indenbildung zeigen, ist noch eine offene Frage. Für die Monobromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 131° könnte ihrem Verhalten nach die axialsymmetrische Form als Erklärung herangezogen werden; für die Bibromzimmtsäure vom Schmelzpunkt 139° aber ist dies nicht zulässig, da dieselbe ihrem Verhalten nach gerade die labile Modification repräsentirt (vergl. Roser, Ann. Chem. Pharm. 247, 134—136).

I. Condensation von Aldehyden zu Indenderivaten.

W. v. Miller und Kinkelin [2]) haben bereits festgestellt, dass die von ihnen durch Reduction von *m*-Nitro-α-methylzimmtaldehyd erhaltene Base $C_{10}H_{11}N$ die Amidogruppe noch intact enthält und dass daher der Sauerstoff des Aldehyds bei der Condensation nothwendig mit zwei an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatomen ausgetreten sein muss.

Die Moleculargrösse der Base war nach mehreren von Hrn. Dr. Blümcke ausgeführten Dampfdichtebestimmungen der Formel $C_{10}H_{11}N$ entsprechend befunden worden [3]). Zu einem gleichen Resultat gelangte neuerdings auch Hr. Dr. v. Klobukow [4]) nach der Methode von Raoult.

---

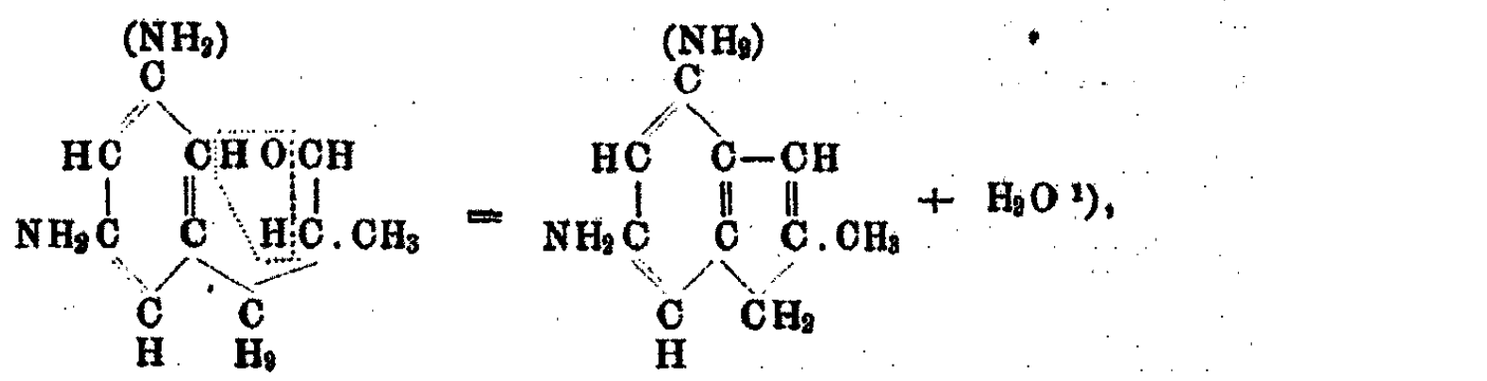
[1]) Michael, diese Berichte XIX, 1378; vergl. auch Glaser, Ann. Chem. Pharm. 148, 340 und Leuckart, diese Berichte XV, 21.

[2]) v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1249.

[3]) Diese Berichte XIX, 1252.

[4]) Die diesbezüglichen Resultate sollen an anderer Stelle veröffentlicht werden.

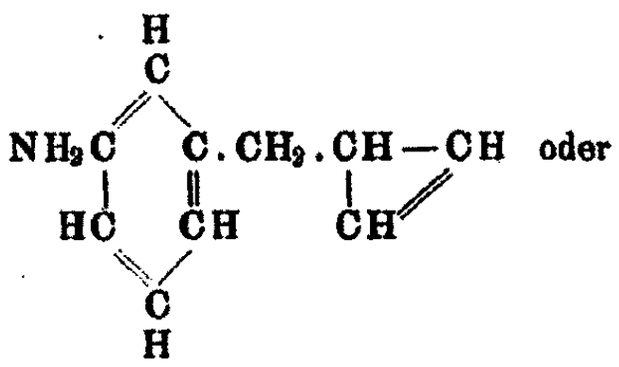
Hiernach stellt sich die Bildung der Base am ungezwungensten dar nach der Gleichung:



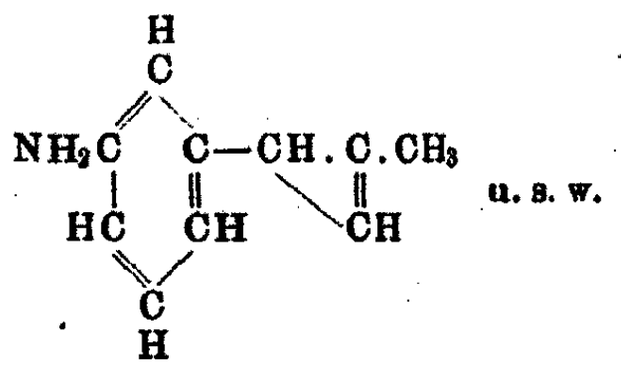
nach welcher die Base ein Amidoderivat des Indens sein würde. Neben dieser Deutung haben v. Miller und Kinkelin auch noch eine zu einem Dreiring führende Bildungsgleichung in Erwägung gezogen [2]).

Die Entscheidung der Frage, ob ein Indenderivat oder eine Verbindung mit einem Dreiringe in der Base $C_{10}H_{11}N$ vorliegt, musste sich auf dem Wege der Oxydation erbringen lassen.

Verbindungen von den Formen:



oder



u. s. w.

geben bei der Oxydation jedenfalls Metaamidobenzoësäure. Ein Indenderivat aber musste nach den zur Zeit vorliegenden Erfahrungen unter Aufspaltung des 5-Ringes, je nach Wahl des Oxydationsmittels, eine Phtalsäure oder eine Orthoketodicarbonsäure [3]) liefern.

---

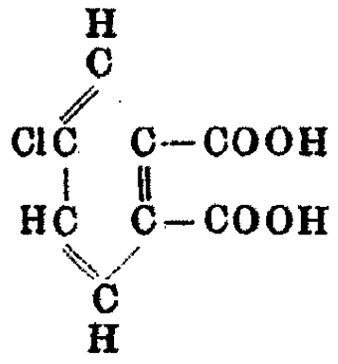
[1]) v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1520.

[2]) v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1252.

[3]) v. Pechmann, diese Berichte XVI, 516; Scheroks, diese Berichte XVIII, 379 und 383.

Alle Oxydationen verliefen indessen resultatlos und liessen keinen Schluss zu auf die Constitution der Base. Das Hinderniss bildete die Amidogruppe resp. die Zersetzlichkeit der aus ihr entstehenden Amidophtalsäure.

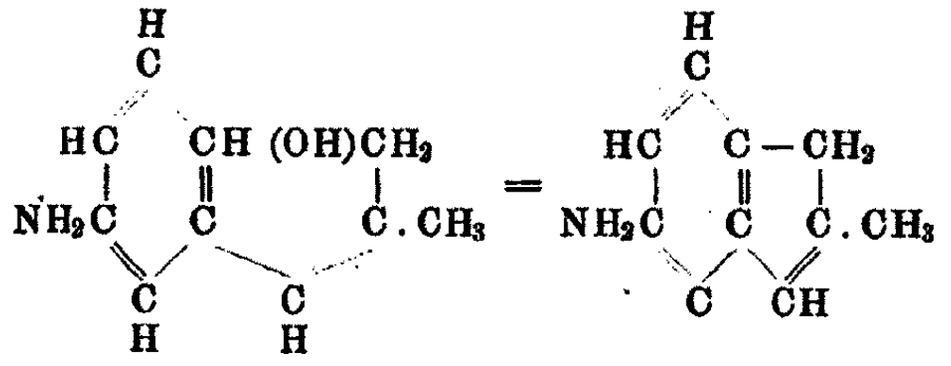
Wir suchten den schädlichen Einfluss der Amidogruppe durch Einführung von Alkylen aufzuheben, aber ohne Erfolg, bis wir endlich mit Zuhülfenahme der Sandmeyer'schen Methode die Amidogruppe durch Chlor ersetzten, sodann mit Salpetersäure oxydirten und so endlich zu einer wohl charakterisirten Säure, und zwar zu einer Chlorphtalsäure von der Formel



gelangten.

Hiermit war die Indennatur der erhaltenen Base nicht nur erkannt, sondern auch festgestellt, dass die Ringschliessung bei der Condensation mit dem zur Amidogruppe in Parastellung befindlichen Kohlenstoff erfolgte.

Die a priori noch mögliche Annahme, dass die Reduction nicht zum Amido-α-methylhydrozimmtaldehyd, sondern zum Amido-α-methylzimmtalkohol führt und letzterer dann nach folgender Gleichung die Base liefert:



dünkt uns kaum wahrscheinlich; wir haben es jedoch unternommen, einen exacten Beweis für die Unhaltbarkeit dieser Annahme zu erbringen, indem wir die Darstellung des Metanitro-α-methylzimmtalkohols in Angriff genommen haben und dann diesen der Condensation mit Zinn und Salzsäure unterwerfen werden.

---

[1]) O. Miller, Ann. Chem. Pharm. 208, 236 und 246.

Ueberführung der Base $C_{10}H_{11}N$ in den Indenkörper $C_{10}H_9Cl$ nach der Methode von Sandmeyer.

30 g Base wurden mit 1½ L Wasser übergossen und das Doppelte der für die Salzbildung nöthigen Menge concentrirter Salzsäure hinzugegeben. Dann wurde auf dem Wasserbade auf etwa 90° erhitzt, eine Lösung von 20 g Kupferchlorür in 100 g concentrirter Salzsäure hinzugegeben und unter kräftigem Umschütteln tropfenweise etwas mehr als die theoretische Menge einer 10procentigen Natriumnitritlösung zufliessen gelassen.

Jeder Tropfen verursacht eine momentane Gelbfärbung und heftige Gasentwickelung. Eine reichliche Harzbildung begleitet die Reaction. Salpetrige Säure tritt nur gegen Ende der Operation auf.

Nach Beendigung der Reaction wurde mit Wasserdampf destillirt, wobei ein braungelbes Oel von eigenthümlichem Geruch überging, das wir zur weiteren Reinigung noch einige Male mit Wasserdampf übertrieben. Man nimmt dann mit Aether auf, wäscht mit Sodalösung und trocknet den Aether über Chlorcalcium.

Beim Abdestilliren des Aethers hinterbleibt dann ein dunkelgelbes Oel.

Dasselbe ist chlorhaltig und reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen, jedoch langsam. In concentrirter Schwefelsäure[1]) löst es sich mit schmutzig-rosenrother Farbe und theilweiser Verharzung. Verdünnung mit Wasser bringt die Färbung zum Verschwinden unter Ausscheidung weisser, harziger Massen. Zusatz von concentrirter Schwefelsäure stellt die Farbe wieder her. Mit alkoholischer Kalilösung gekocht, giebt das Oel eine bläulich-dunkelgrüne Lösung.

Eine Siedepunktsbestimmung nach Siwolobow[2]) ergab einen Siedepunkt von ca. 240° uncorr., Bar. = 720 mm. Beim Destilliren einer Probe aus einem Fractionskölbchen ging der Hauptheil zwischen 235—240° uncorr. Bar. 720 mm über. Ein Theil blieb als dicke, in der Kälte zäh werdende, braune Masse zurück.

Analytische Ergebnisse:

I. 0.2284 g des über concentrirter Schwefelsäure getrockneten Oeles ergaben 0.6101 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.

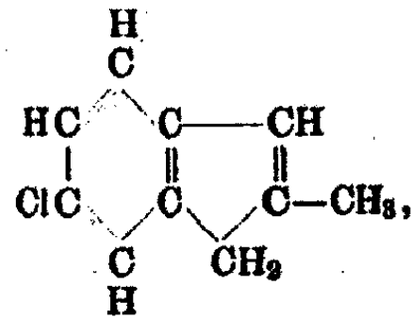
II. 0.2732 g Substanz ergaben 0.2373 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{10}H_9Cl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.94	72.85	—	pCt.
H	5.47	5.86	—	»
Cl	21.58	—	21.49	»

[1]) Etwas schöner tritt die Färbung auf, wenn man die Schwefelsäure mit ein Paar Tropfen Wasser verdünnt.

[2]) Siwolobow, diese Ber. XIX, 795.

Hiernach ist nicht zweifelhaft, dass in dem analysirten Product der Körper:



vorliegt. Es ist dies ein Indenderivat, das wir aus dem Metachlor-α-methylzimmtaldehyd mit Zinn und Salzsäure zu gewinnen hofften, aber merkwürdigerweise nicht erhalten konnten[1]).

Oxydation der Verbindung $C_{10}H_9Cl$.

Die Oxydation der Verbindung $C_{10}H_9Cl$ wurde durch Abdampfen mit einem Mehrfachen der theoretischen Menge Salpetersäure (1 Vol. Salpetersäure von 64.5 pCt. und 2 Vol. Wasser) auf dem Wasserbade bewirkt. Für die Berechnung der Salpetersäure wurde nachfolgende Gleichung zu Grunde gelegt:

$$3\,C_{10}H_9Cl + 20\,NO_3H = 3\,C_6H_3(Cl)(COOH)_2 + 20\,NO + 6\,CO_2 + 16\,H_2O.$$

Nach dem Abdampfen erhält man einen dicken, fadenziehenden, gelbbraunen Syrup, der bei längerem Stehen fast ganz fest wird. Dieser Rückstand wurde mit Aether aufgenommen und dieser sodann mit Sodalösung ausgeschüttelt. Letztere färbte sich dabei tief braun. Die Sodalösung wurde darauf mehrmals mit Aether gewaschen und dann mit Salzsäure versetzt. Die Lösung trübt sich hierbei unmerklich; die sauren Bestandtheile mussten daher wasserlöslich sein.

In geringer Menge schied sich Harz ab.

Die Aetherauszüge der salzsauren Lösung hinterliessen beim Verdampfen eine gelbbraune, krystallinische, noch etwas harzige Masse. Dieselbe wurde mit Chloroform in Lösung gebracht und die Lösung sodann langsam eingedampft. Hierbei schied sich der grösste Theil des gelösten Körpers in einer schon ziemlich reinen Form ab. Durch Wiederholung der Operation erhielten wir das Product schön weiss. Es erwiess sich als chlorhaltig, zerlegte Sodalösung unter Kohlensäureentwickelung und schmolz bei 148°. Bei einem Sublimationsversuch zwischen zwei Uhrgläsern wurde ein Oel erhalten, welches nach dem Erkalten zu Krystallaggregaten erstarrte, die bei 93° schmolzen. Sie gaben mit Resorcin und Schwefelsäure die Fluoresceïnreaction in schöner Weise. Hiernach ist nicht zu zweifeln, dass eine Chlorphtal-

[1]) Die diesbezüglichen Versuche wurden von Hrn. Zsigmondy im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

säure vorliegt und zwar mit Rücksicht auf die gefundenen Schmelzpunkte (148 resp. 93 für das Anhydrid) die 1, 2, 4-Chlorphtalsäure [1]).

Eine Elementaranalyse ergab in 0.1152 g Substanz 0.2008 g Kohlensäure und 0.0307 g Wasser.

Berechnet für $C_6H_3 . Cl(COOH)_2$		Gefunden
C	47.88	47.54 pCt.
H	2.49	2.96 »

Das Auftreten dieser 1, 2, 4 Chlorphtalsäure giebt die Erklärung, warum die Versuche, die wir durch Hrn. Dr. Biehringer [2]) mit Paranitro-α-methylzimmtaldehyd ausführen liessen, zu keinem Indenderivat führen. In dem durch die Reduction des Nitroaldehyds zunächst entstehenden Amidoaldehyd ist der Wasserstoff, auf welchen die Amidogruppe lockernd einwirkt, durch die Seitenkette substituirt, und es kommt also hier der Einfluss des Substituenten im Benzolkern nicht zur Geltung. Es entstand ein primäres Amin, das weder mit Wasserdämpfen flüchtig ist, noch auch ammoniakalische Silberlösung reducirt und daher keinesfalls ein Indenkörper ist. Beim Orthonitro-α-methylzimmtaldehyd [3]) verläuft die Condensation in der Richtung der Chinolinbildung und es entsteht bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure β-Methylchinolin.

Fehlt die Nitrogruppe ganz, so hört die Befähigung zur Indenbildung ebenfalls auf, wie Versuche mit α-Methylzimmtaldehyd [4]) und Zimmtaldehyd [5]) bewiesen.

Hierdurch ist die Bedeutung einer Besetzung der Metastellung dargethan. Aber auch die Besetzung der Metastellung allein genügt nicht für die Indenbildung, sobald die α-Seitenkette fehlt: Metanitrozimmtaldehyd lieferte bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure ebenfalls kein Indenderivat mehr. Hieraus ergiebt sich demnach die Nothwendigkeit eines Alkyls in der α-Stellung zur Aldehydgruppe.

Was die Nothwendigkeit der Reduction der Seitenkette anbetrifft, so ist dieselbe bei den Aldehyden ohne Weiteres ersichtlich.

---

[1]) Vergl. Alén, Bl. 36, 434; Krüger, diese Berichte XVIII, 1759; Claus u. Dehne, diese Berichte XV, 320; Rée, Ann. Chem. Pharm. 233, 237.

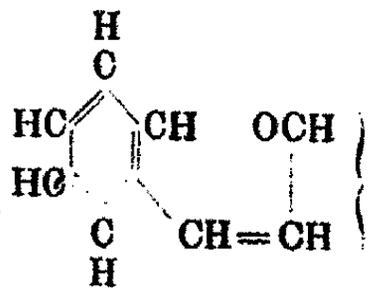
[2]) Paranitro-α-methylzimmtaldehyd wurde von Hrn. Dr. Biehringer auf synthet. Wege nach der Claisen'schen Methode dargestellt. Er bildet einen gelben, krystallisirten Körper, der bei 114° schmilzt. Dr. Biehringer wird über den Paranitromethylzimmtaldehyd, sowie über dessen Reduction in einer besonderen Abhandlung berichten.

[3]) Der Orthonitro-α-methylzimmtaldehyd war von Hrn. Dr. Kinkelin durch Nitrirung von α-Methylzimmtaldehyd neben Paranitromethylzimmtaldehyd erhalten worden. Die Condensation zu β-Methylchinolin (vergl. diese Berichte XX, 1917) wurde von Hrn. Stich durchgeführt.

[4]) Wurde von Hrn. Stich geprüft.

[5]) Wurde von Hrn. Munkert untersucht.

Verbindungen vom Typus des Zimmtaldehyds können durch Condensationsmittel schon deshalb zu keinem Indenderivat führen, weil hier ein für die Wasserabspaltung nöthiges Wasserstoffatom und die Methylengruppe fehlt:



Zimmtaldehyd.

Nach diesen Erfahrungen war eine Ausdehnung der Reaction nur in der Weise möglich, dass man die Methylseitenkette durch Homologe ersetzte.

In der That gelang es auch, aus dem Metanitro-α-äthylzimmtaldehyd und dem Metanitro-α-isopropylzimmtaldehyd die homologen Basen zu erhalten.

Der Metanitro-α-äthylzimmtaldehyd wurde in engem Anschluss an die von W. v. Miller und Kinkelin [1]) gegebene Vorschrift für den Metanitro-α-methylzimmtaldehyd gewonnen. Die Reaction verläuft wie beim methylirten Aldehyd. In Folge seines niedrigen Schmelzpunktes scheidet sich der äthylirte Aldehyd aus den gleichzeitig gebildeten öligen Condensationsproducten aber erst bei tagelangem Stehen unter Zuhülfenahme von Eiskühlung ab.

Derselbe konnte aus heissem Alkohol krystallisirt erhalten werden, wobei als Nebenproduct geringe Mengen eines bei 232° schmelzenden, hellgelben, flockigen, in allen Lösungsmitteln äusserst schwer löslichen Productes erhalten wurden, das in der Folge als Metadinitrodibenzalaceton erkannt wurde [2]).

Der Metanitro-α-äthylzimmtaldehyd bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, meist schmale, rectanguläre, concentrisch oder in Büscheln zusammenstehende Blättchen vom Schmelzpunkt 46°, welche noch etwas gelbstichig sind, aber durch Destillation mit Wasserdämpfen, mit welchen der Aldehyd etwas flüchtig ist, völlig weiss erhalten werden können.

Der Aldehyd ist in Wasser unlöslich; mässig löslich in Alkohol, Petroläther und Ligroïn (in der Hitze leichter); leicht löslich in Aether, Aceton, Chloroform und Benzol.

---

[1]) W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 530.

[2]) Dasselbe Product wurde fast gleichzeitig auf anderem Wege durch Hrn. Mittelmaier im hiesigen Laboratorium gewonnen, ebenso das entsprechende Mononitroproduct. Diese Körper bilden nebst einer Reihe anderer nitrirter Ketone der Zimmtreihe den Gegenstand einer Arbeit von Hrn. Munkert.

Er reducirt beim Erwärmen ammoniakalische Silberlösung und liefert einen schönen Silberspiegel, wenn man einen Tropfen fixes Alkali zu der ammoniakalischen Silberlösung bringt [1]).

Durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung wurde durch den Aldehyd nicht gefärbt, selbst nach tagelangem Stehen.

Mit primärem schwefligsaurem Natron entsteht eine weisse, krystallinische Bisulfitverbindung.

Mit dem Fischer'schen Reagenz [2]) wurde eine in prachtvollen rothen Nädelchen krystallisirende Phenylhydrazinverbindung vom Schmelzpunkt 135° erhalten.

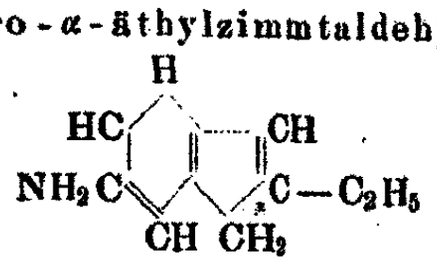
Analytische Ergebnisse für den Aldehyd:

I. 0.1714 g über concentrirter Schwefelsäure getrockneter Substanz ergaben 0.4033 g Kohlensäure und 0.0858 g Wasser.

II. 0.1567 g Substanz ergaben 10.0 ccm Stickstoff Temperatur der Kalilauge = 15.5°. Barometer = 721 mm. Temperatur des Barometers = 11.5°.

	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_3$	Gefunden I.	II.
C	64.39	64.17	— pCt.
H	5.36	5.56	— »
N	6.83	—	7.19 »

Reduction des Metanitro-α-äthylzimmtaldehyds zu Amidoäthylinden,



15 g Aldehyd wurden mit der zehnfachen Menge Alkohol übergossen und dann 60 g Zinn und 80 g concentrirter Salzsäure zugegeben [3]).

Die gelbe alkoholische Lösung erhitzt sich auf Zusatz der concentrirten Salzsäure und verfärbt sich beim Zugeben des Zinns innerhalb kurzer Zeit in Roth.

Als die Temperatur des Reactionsgemisches nachzulassen begann, wurde auf dem Wasserbade erhitzt. Hierbei trat ein auffallender Farbenwechsel ein.

Zunächst ging die Lösung aus Roth durch Missfarben in ein prachtvolles Grün über [4]). Dieser Zustand erhielt sich mehrere

---

[1]) Vgl. Tollens, diese Berichte XV, 1635.

[2]) E. Fischer, diese Berichte XVII, 573.

[3]) Vgl. W. v. Miller und Kinkelin, diese Berichte XIX, 1249.

[4]) Wir haben bei dieser Phase der Reaction einen Körper fassen können, der nicht krystallisirt erhalten wurde, aber dessen Salze grüne Farbstoffe

Stunden. Allmählich aber wurde die Flüssigkeit wieder missfarbig und nach etwa zweitägigem Erhitzen à 9 Stunden war die Flüssigkeit wieder hell orangeroth geworden.

Von da ab änderte sich die Farbe der Reactionsflüssigkeit nicht mehr und die Reduction wurde als beendet angesehen.

Zur Isolirung des Reductionsproductes wurde der Alkohol abdestillirt, sodann die Reactionsflüssigkeit mit Natronlauge übersättigt und in den erhaltenen Zinnniederschlag ein kräftiger Dampfstrom eingeleitet.

Das Reductionsproduct verflüchtigt sich hierbei mit den Wasserdämpfen und condensirt sich im Kühler zu schönen weissen Blättchen, die so reichlich zur Abscheidung kommen, dass sie den Kühler verstopfen.

Der Zinnniederschlag wurde mit Aether behandelt und daraus ein orangerothes Oel erhalten, das beim Abkühlen zu einem harzigen Krystallbrei erstarrte. Dieser Brei gab beim Erwärmen mit viel verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) eine dunkelgrüne Lösung, die sich beim Abkühlen mit Krystallblättern vom Sulfat noch weiterer Mengen Indenbase erfüllte. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünnter Schwefelsäure wurde dasselbe gereinigt und durch Zersetzen mit Natronlauge und Destillation mit Wasserdampf daraus die Indenbase selbst gewonnen. Einschliesslich dieser Antheile belief sich die Ausbeute an Amidoäthylinden auf $5^1/_2$ g.

Das Amidoäthylinden bildet mit Wasserdämpfen destillirt zarte, weisse Blättchen vom Schmelzpunkt 89°[1]), die sich am Licht bräunen.

Aus Alkohol umkrystallisirt grosse, gekreuzte, glimmerglänzende Blätter, deren Schmelzpunkt ebenfalls bei 89° liegt.

In kaltem Wasser ist die Base fast unlöslich, merklich in heissem. Alkohol und Aether lösen leicht, schwieriger Petroläther. Sie ist sublimirbar, reducirt ammoniakalische Silberlösung beim Erwärmen und färbt einen Fichtenspan orange. Charakteristisch ist der Geruch.

Mit Säuren ergeben sich Salze, von denen das aus heissem Wasser in Blättern krystallisirende Sulfat und das Chlorid durch ihre Schwerlöslichkeit in der Kälte ausgezeichnet sind.

---

sind von den Eigenschaften des Malachitgrüns. Seine Entstehung denken wir uns als eine Condensation des Aethylnitrozimmtaldehyds mit einem Theil der aus ihm hervorgegangenen Reductionsproducte. Dass Metanitrozimmtaldehyd mit Dimethylanilin eine Leukobase giebt, die bei der Oxydation einen grünen Farbstoff von den Eigenschaften des Malachitgrüns liefert, hat Hr. Dr. Meixner im hiesigen Laboratorium nachgewiesen. Ein Zwischenproduct der Indenbildung ist der Farbstoff nicht, da es bei weiterer Reduction nicht gelang, ihn in einen Indenkörper überzuführen.

[1]) Etwas unterhalb des Schmelzpunktes sintert die Base.

Die Intactheit der Amidogruppe zeigt sich durch die Isonitrilreaction.

Natriumnitrit fällt aus sauren Lösungen in der Kälte rothbraune, amorphe Massen, die bei längerem Stehen oder beim Erwärmen verharzen.

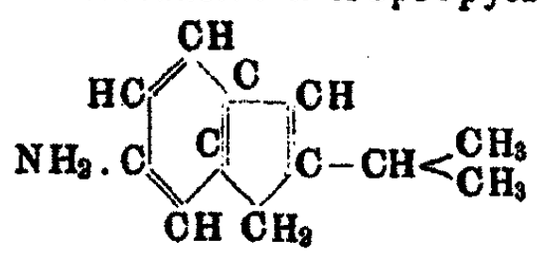
Analytische Ergebnisse:

I. 0.1788 g Substanz (über concentrirter Schwefelsäure getrocknet) gaben 0.1336 g Wasser und 0.5444 g Kohlensäure.

II. 0.1716 g Substanz gaben 13.9 ccm Stickstoff. Temperatur der Kalilauge 20°. Barometer 728.5 mm. Temperatur des Barometers = 12.5°.

	Berechnet für $C_{11}H_{13}N$	Gefunden I.	II.
C	83.02	83.04	— pCt.
H	8.17	8.30	— »
N	8.80	—	9.15 »

Indenbase aus Metanitro-α-isopropylzimmtaldehyd:



Der Metanitroisopropylzimmtaldehyd selbst, welchen wir nach derselben Vorschrift, die für den äthylirten Aldehyd zur Anwendung kam, aus Metanitrobenzaldehyd und Isovaleraldehyd zu gewinnen strebten, konnte nicht rein, sondern nur gemischt mit öligen Condensationsproducten erhalten werden. Da es aber gelang, aus dem erhaltenen Oelgemisch das Amidoisopropylinden zu gewinnen, so ist wohl der Rückschluss auf die Existenz des gesuchten Aldehyds erlaubt.

Die nähere Untersuchung der Base haben wir Hrn. Munkert im hiesigen Laboratorium überlassen und entnehmen wir derselben Folgendes:

Das Oel, wie man es durch Condensation von *m*-Nitrobenzaldehyd mit Isoamylaldehyd mittelst verdünnter Natronlauge erhält, lieferte mit Zinn und Salzsäure kein Indenderivat. Wenn man aber zuvor den noch beigemischten Nitrobenzaldehyd durch Ausschütteln mit Natriumbisulfit in ätherischer Lösung entfernt, so entsteht unter obigen Bedingungen ein Indenderivat, das durch Destillation mit Wasserdampf aus alkalischer Flüssigkeit abgetrieben in Blättchen vom Schmelzpunkt 84° erstarrt.

Am Licht färben sich dieselben röthlich und violett. Sie reduciren ammoniakalische Silberlösung und sind theilweise sublimirbar.

Das Chlorhydrat, in verdünnter Salzsäure in der Kälte schwer löslich, fällt aus heisser Lösung in schuppenglänzenden Blättchen. Das Sulfat, anfangs ein weisser flockiger Niederschlag, wird beim Stehen krystallinisch. Schönes Pikrat (Chromat und Nitrat nicht darstellbar). Das Platindoppelsalz zersetzt sich beim Erwärmen der Lösung.

I. 0.2621 g Substanz lieferten 0.8002 g Kohlensäure und 0.2151 g Wasser.

II. 0.2242 g Substanz lieferten 17.6 ccm Stickstoff bei 22° und 703 mm Druck.

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N$	Gefunden I.	II.
C	83.24	83.26	— pCt.
H	8.67	9.12	— »
N	8.09	—	8.25 »

Die Entstehung dieses Indenderivates macht ebenso wie das Auftreten einer Phtalsäure die Eingangs erwähnte Annahme eines Dreiringes: $C_6H_5(NO_2).CH_2.CH.CH$ aus Metanitro-α-methylzimmt-
$\quad\quad\quad

Als Condensationsmittel verwendeten wir Schwefelsäure in verschiedener Concentration und bei verschiedener Temperatur. Ausserdem versuchten wir auch mit Zinn und Salzsäure in alkoholischer Lösung zum Ziel zu kommen, um möglichst die Condensationsbedingungen zu haben, die bei der Ueberführung der *m*-Nitro-*α*-alkylzimmtaldehyde in Indenbasen herrschen. Es gelang uns indessen nicht Indenderivate zu fassen.

Es wäre möglich, dass sie sich vorübergehend bilden, sich aber rasch wieder zersetzen. Eine solche Vermuthung drängte sich uns durch folgende Beobachtung auf. Bei der Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Indenderivate [1]) beobachtet man nämlich eine Färbung in Roth bis Rosa, die beim Verdünnen mit Wasser verschwindet, beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure aber wieder auftritt und allmählich unter Abscheidung von Harzmassen dunkel wird. Ganz ähnliche Erscheinungen treten nun auch beim Uebergiessen der Hydroaldehyde mit concentrirter Schwefelsäure auf, und werden die möglicherweise entstandenen Indenderivate sofort wieder weiter verändert, so dass für die Gewinnung von Indenderivaten aus Aldehyden die Aufhebung der doppelten Kohlenstoffbindung allein nicht genügt.

Eine besondere Bedeutung kommt der Natur des Metasubstituenten zu. Metachlor-*α*-methylzimmtaldehyd lieferte bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure und auch bei Anwendung anderer Reductionsmittel kein Indenderivat mehr [2]).

Dieses Ergebniss erscheint auffallend, denn in der Säurereihe erweist sich die Besetzung einer Metastellung durch Chlor gerade als ein begünstigendes Moment für die Indenbildung. Man darf hieraus schliessen, dass die Amidogruppe, die sich bisher allein [3]) als günstig für die Indenbildung aus Aldehyden erwies, durchaus nicht nur einen Einfluss als sogenannter Substituent 1. Klasse [4]) ausübt, das heisst auf den Parawasserstoff lockernd einwirkt; es muss der Amidogruppe vielmehr noch eine besondere Function innewohnen. Worin aber diese Function besteht, ob in einer stabilisirenden Kraft durch Salzbildung, oder in der Ermöglichung der Reduction der Seitenkette, ähnlich wie es bei der in der Seitenkette nitrirten Nitro-*α*-nitrozimmtsäure von Friedländer [5]) der Fall ist, kann zur Zeit nicht ausgesprochen werden.

---

[1]) Angewendet wurden Methylchlorinden und Amidomethylinden. Hydrindone verhalten sich anders.

[2]) Diese Versuche wurden von Hrn. Zsigmondy im hiesigen Laboratorium ausgeführt.

[3]) Die Nitrogruppe wird stets erst zur Amidogruppe reducirt, was experimentell festgestellt wurde.

[4]) Vergl. Lellmann, Prinzipien der organischen Synthese, S. 11.

[5]) Friedländer, Ann. Chem. Pharm. 229, 226.

350. Rob. Mauselius: Ueber die 1,5-Fluornaphtalinsulfonsäure.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über die 1, 5-Halogennaphtalinsulfonsäuren habe ich auch die Fluorsulfonsäure dargestellt und will jetzt darüber etwas berichten.

Wird α-Diazonaphtalinsulfonsäure in erwärmte, wässrige Flusssäure (mit etwa 50 pCt. Fluorwasserstoff) eingetragen, so geht unter lebhafter Stickstoffentwicklung die Umsetzung rasch vor. Nach beendeter Reaction wird mit Kaliumcarbonat neutralisirt und das dabei erhaltene rothgefärbte Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid behandelt. Aus dem Reactionsproducte wird nach Behandeln mit Wasser das Chlorid der Fluorsulfonsäure mit kochendem Ligroïn ausgezogen. Nach Umkrystallisiren aus Eisessig und Chloroform wurde es in fast farblosen rhombischen Prismen vom Schmelzpunkt 122—123° erhalten. Das Chlorid löst sich schwer in Ligroïn, leicht in Benzol, heissem Eisessig und Chloroform.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6FlSO_2Cl$
C	49.18	49.09 pCt.
H	2.65	2.46 »
S	13.25	13.09 »
Cl	14.38	14.50 »

Das Bromid, nach derselben Methode dargestellt und gereinigt, gleicht dem Chlorid sehr. Schmelzpunkt 145°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6FlSO_2Br$
C	41.42	41.52 pCt.
H	2.46	2.08 »
Br	27.38	27.67 »

Das Amid, durch Kochen des Chlorids mit alkoholischem Ammoniak dargestellt, bildet schwach gelbliche, glänzende Schuppen vom Schmelzpunkt 196—197°. Schwer löslich in kaltem Alkohol.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6FlSO_2NH_2$
C	53.42	53.33 pCt.
H	3.94	3.56 »
N	6.45	6.22 »
S	14.20	14.23 »

Wird das Chlorid mit Wasser in zugeschmolzenem Rohre bis 140° erhitzt, so löst es sich leicht und beim Verdunsten der Lösung erhält man die freie Säure in kleinen, glänzenden Blättern. Sie ist eine starke Säure, die jedoch wenig gut krystallisirbare Salze giebt. Das

Silbersalz ist wasserfrei und kann ohne Zersetzung bis 180° erhitzt werden.

Der Methylester wurde durch Behandeln des Silbersalzes mit Methyljodid erhalten. Die Reaction geht ohne äusseres Erwärmen leicht von statten. Krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen Nadeln. Schmelzpunkt 118°.

Die Aethylester, aus dem Silbersalze mit Aethyljodid dargestellt, schmilzt bei 79°. Krystallisirt aus Alkohol bei freiwilligem Verdunsten in grossen Prismen.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6FlSO_3C_2H_5$
C	56.51	56.69 pCt.
H	4.41	4.33 »

Die früher dargestellten Fluorderivate des Benzols zeigen unter den Halogenderivaten desselben die niedrigsten Schmelzpunkte. Eigenthümlich ist daher, dass die von mir dargestellten Fluorderivate mit Ausnahme des Amids den höchsten Schmelzpunkt zeigen, wie folgende Tabelle angiebt:

1, 5-Naphtalinsulfonsäure	Chlor	Brom	Jod	Fluor
Chlorid	95°	95°	114°[1])	128°
Bromid	—	116°[1])	—	145°
Amid	226°	232°	239°[1])	197°
Aethylester	46	51	—	79°

Um das α-Fluornaphtalin zu erhalten, habe ich das Chlorid der Fluornaphtalinsulfosäure mit überhitztem Wasserdampfe destillirt. Dabei erhielt ich ein farbloses nach Naphtalin riechendes Oel, welches bei 216.5° (Quecksilberfaden ganz im Dampfe, Barometerstand 762 mm) siedete und sich mit der in der folgenden Mittheilung besprochenen Verbindung identisch erwies.

Upsala, Universitätslaboratorium.

[1]) Einer noch nicht vollendeten Arbeit entnommen.

351. A. Ekbom und Rob. Mauzelius: Ueber die Monofluornaphtaline.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Um das α-Fluornaphtalin in grösseren Quantitäten zu erhalten und dabei auch die β-Verbindung darzustellen, haben wir durch die Diazoreaction diese Körper aus den Naphtylaminen zu gewinnen mit gutem Erfolge versucht. Wir verfuhren dabei folgendermaassen:

Das Naphtylamin wurde in einer Platinschale in starker Flusssäure unter Erwärmen gelöst (die α-Verbindung löst sich dabei viel leichter als die β-Verbindung). Zu dieser Lösung wurde dann eine mehr als genügende Menge in wenig Wasser gelöstes Kaliumnitrit allmählich gesetzt. Unter lebhafter Gasentwickelung geht dann die Bildung von Fluornaphtalin vor sich, unter gleichzeitiger Entstehung von beträchtlichen Mengen theerartiger Producte. Wegen der Anwendung der offenen Schalen dürfte auch eine nicht unbedeutende Menge des Fluornaphtalins verloren gegangen sein. Nach Neutralisiren mit Natriumcarbonat und nachheriger Behandlung mit Natronlauge, um Naphtole zu entfernen, wurde mit Wasserdämpfen destillirt.

α-Monofluornaphtalin stellt eine farblose, wie die entsprechende Chlorverbindung riechende, lichtbrechende Flüssigkeit dar, welche bei 212° (uncorr. Bar. 768 mm) siedet. Spec. Gewicht bei 0° 1.135. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7Fl$
C	82.45	82.19 pCt.
H	4.83	4.80 »

β-Monofluornaphtalin krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Blättern. Schmelzpunkt 59°. Siedet bei 212.5 (uncorr. Bar. 760 mm). Löslichkeit wie die α-Verbindung.

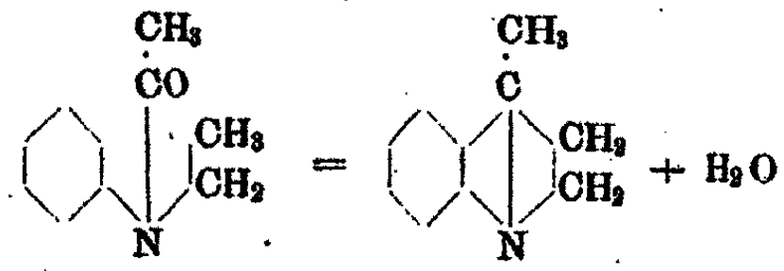
Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_7Fl$
C	81.88	82.19 pCt.
H	5.26	4.80 »

352. Amé Pictet und R. Bunzl: Ueber die Einwirkung von Chlorzink auf Aethylacetanilid.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Bernthsen und Bender haben gezeigt, dass die Säurederivate des Diphenylamins durch die wasserentziehende Wirkung des Chlorzinks in Derivate des Acridins übergeführt werden. Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, ob die Säurederivate des Aethylanilins sich ähnlich verhalten und sich in Chinolinkörper verwandeln lassen. Aus dem Aethylacetanilid würde z. B. unter dem Einflusse des Chlorzinks Lepidin oder Dihydrolepidin entstehen können. Vom theoretischen Standpunkte aus wäre eine derartige Bildung nicht ohne Interesse, da sie die Annahme der Bindung zwischen dem Stickstoff und dem γ-Kohlenstoff des Chinolins in derselben Weise beweisen würde, wie dies für das Acridin der Fall gewesen ist:



Aethylacetanilid Dihydrolepidin

Wir haben nun gefunden, dass die Reaction in anderer Weise verläuft und statt Dihydrolepidin oder Lepidin sich Chinaldin bildet.

Aethylacetanilid wurde mit ungefähr dem gleichen Gewicht Chlorzink im Luftbade erhitzt. Das Gemisch schmolz alsbald und bei 220° fand Reaction statt, wobei sich zahlreiche Gasblasen aus der geschmolzenen Masse entwickelten. Die Temperatur des Luftbades wurde so lange auf 250—260° gehalten, bis die Reaction zu Ende war, und dann die braungelbe Schmelze in sehr verdünnte Salzsäure gegossen, wobei eine kleine Menge einer harzigen Substanz ungelöst blieb. Die hellgelbe Flüssigkeit wurde filtrirt, mit überschüssigem Alkali versetzt und die abgeschiedenen öligen, basischen Producte in Aether aufgenommen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Dabei stieg das Thermometer langsam von 200° bis auf 270°. Nachdem der Versuch, durch Fractionirung einen einheitlichen Körper zu erhalten, erfolglos geblieben war, wurden die gesammten Fractionen wieder vereinigt, mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt und wieder fractionirt. Jetzt gelang es leicht, zwei Körper zu isoliren, eine tertiäre, bei ungefähr 240° siedende Base, und ein etwas über 300° übergehendes, bald krystallinisch erstarrendes Acetylderivat.

Die tertiäre Base wurde durch Ueberführung in das Platinsalz oder noch besser in das besonders schön krystallisirende Quecksilbersalz gereinigt. Durch Zersetzung dieser, bis zu constantem Schmelzpunkte umkrystallisirten Doppelsalze wurde sie dann als eine farblose, nach Chinolin riechende Flüssigkeit erhalten, die vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 246.5° (Thermometer im Dampfe, Barometerstand 724 mm) überging. Die Analyse der Base und die Eigenschaften ihrer Salze beweisen, dass der Körper Chinaldin ist.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9N$
C	83.91	83.92 pCt.,
H	6.52	6.30 »

Das Chlorhydrat ist in kaltem Wasser leicht löslich. Durch Zusatz von Platinchlorid fällt das Chlorplatinat als gelber, krystallinischer Niederschlag. Durch Umkrystallisiren aus heisser, verdünnter Salzsäure wird es in Form langer, orangerother Prismen erhalten, welche bei 228—229° schmelzen, wasserfrei sind und den Platingehalt des Chinaldindoppelsalzes zeigen.

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_9N.HCl)_2PtCl_4$
Pt	27.90	27.98 pCt.

Quecksilberchlorid ruft in der Lösung des Chlorhydrats einen voluminösen, weissen Niederschlag hervor, welcher sich in der Wärme leicht löst und beim Erkalten in prachtvollen, langen, weissen Nadeln auskrystallisirt. Dieses sehr charakteristische Chlormercurat schmilzt bei 165.5°. Quecksilberbestimmungen führten zur Formel

$$C_{10}H_9N.HCl.HgCl_2.$$

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Hg	44.47	44.43	44.42 pCt.

Das zum Vergleich bereitete Quecksilberdoppelsalz des Chinaldins zeigte genau dieselben Eigenschaften.

Mit Silbernitrat geht die Base eine Verbindung ein, die ölig ausfällt, aber nach kurzer Zeit in Rosetten weisser Nadeln erstarrt.

Das Pikrat bildet kleine, gelbe, in Wasser und kaltem Alkohol wenig lösliche Nadeln vom Schmelzpunkte 191°.

Das Jodmethylat krystallisirt aus Alkohol in langen, citronengelben Nadeln vom Schmelzpunkte 195°.

Das Jodaethylat bildet kurze, gelbe Prismen, welche bei 234° unter Zersetzung schmelzen.

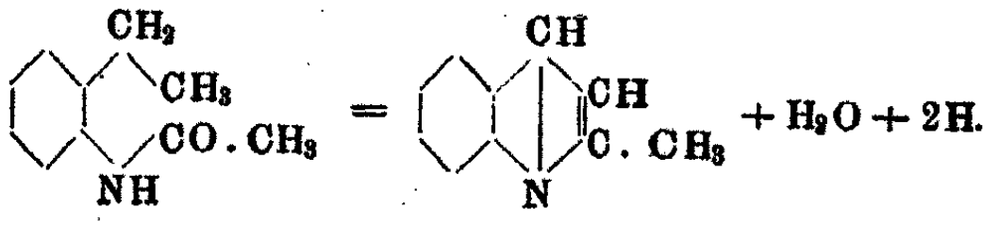
Die zwei letztgenannten Verbindungen sind in kaltem Wasser leicht löslich. Ihre wässrigen Lösungen scheiden bei Zusatz eines Alkalis amorphe gelbe Flocken aus, die sich an der Luft rasch tief

roth färben und sich dann in Alkohol mit einer prachtvollen violetrothen Farbe lösen [1]).

Diese Eigenschaften charakterisiren unsere Base hinlänglich genug als Chinaldin. Die Bildung desselben aus Aethylacetanilid,

$$C_6H_5 . N < \begin{matrix} CH_2 . CH_3 \\ CO . CH_3 \end{matrix},$$

wird sich wohl kaum in anderer Weise erklären lassen, als durch die Annahme einer vorhergehenden Wanderung der Aethylgruppe in das Benzol. Bekanntlich haben Hofmann [2]) und Benz [3]) nachgewiesen, dass durch Erhitzen von salzsaurem Monoäthylanilin auf 300—330°, resp. eines Gemisches von Anilin, Alkohol und Chlorzink auf 280°, *p*-Amidoäthylbenzol gebildet wird. Eine analoge Umlagerung muss höchst wahrscheinlich auch das Acetylderivat des Aethylanilins unter den Bedingungen unserer Versuche erleiden. Hierbei würde, unserer Ansicht nach, neben der Paraverbindung auch Acetyl-*o*-amidoäthylbenzol entstehen, welches sofort durch innere Condensation unter Abspaltung von Wasser und Wasserstoff das Chinaldin liefert:



Die Abspaltung von zwei Wasserstoffatomen kann nicht befremden, denn sie erfolgt bekanntlich bei zahlreichen ähnlichen Pyridin- und Chinolinsynthesen, namentlich bei der Chinaldinsynthese von Doebner und v. Miller.

Diese Ansicht über den Vorgang der Reaction findet eine Bestätigung darin, dass es uns möglich war, aus dem Gemisch der Basen, welche neben Chinaldin entstehen, *p*-Amidoäthylbenzol zu isoliren, wodurch zweifellos eine Wanderung der Aethylgruppe bewiesen wird. Die Menge desselben war aber viel geringer als diejenige des Chinaldins. Es scheint also, dass die Umlagerung des Aethylacetanilids in der Art stattfindet, dass sich vorzugsweise das Orthoderivat bildet, welches sich weiter in Chinaldin umwandeln kann.

Das krystallisirte Acetylderivat, welches durch Fractionirung vom Chinaldin getrennt worden war, wurde mit concentrirter Salzsäure verseift. Wir constatirten, dass in dem resultirenden Basengemisch, neben einer secundären Base (wahrscheinlich Aethylanilin oder Tetra-

[1]) Möller, Ann. Chem. Pharm. 242, 300.
[2]) Diese Berichte VII, 527.
[3]) Diese Berichte XV, 1646.

hydrochinaldin), welche noch nicht untersucht worden ist, auch eine primäre Base vorhanden war. Da wir vermutheten, dass dieselbe *p*-Amidoäthylbenzol sein könnte, welches bei 213—214° siedet und sich besonders durch sein schwerlösliches Sulfat auszeichnet, wurde das Basengemisch fractionirt und die Fraction 210—220°, welche fast die Hälfte des gesammten Destillats ausmachte, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es entstand sofort eine weisse, feste Masse, die sich in viel heissem Wasser löste und beim Erkalten in Form glänzender, weisser Blättchen auskrystallisirte. Dieses Sulfat wurde zweimal aus Wasser umkrystallisirt und mit Kalilauge zersetzt. Die abgeschiedene und getrocknete Base destillirte bei 213—215° über und stellte eine farblose, nach Anilin riechende Flüssigkeit dar, welche die Isonitrilreaction zeigte und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}N$
C	79.41	79.34 pCt.
H	9.31	9.10 »

Es liegt also unzweifelhaft *p*-Amidoäthylbenzol vor, welches seine Entstehung der Verseifung des durch Umlagerung des Aethylacetanilids gebildeten Acetyl-*p*-amidoäthylbenzols verdankt. Das Vorhandensein der Essigsäure in den bei der Reaction zwischen Aethylacetanilid und Chlorzink entweichenden flüchtigen Producten haben wir übrigens bei einem besonderen Versuche durch die üblichen Reactionen constatirt.

Um unsere Ansicht über die Entstehung des Chinaldins noch besser zu begründen, haben wir das Acetyl-*o*-amidoäthylbenzol direct aus Aethylbenzol nach dem Verfahren von Pauksch[1]) dargestellt und mit Chlorzink erhitzt. Die Reaction trat hier viel früher ein, als bei den Versuchen mit Aethylacetanilid, nämlich schon gegen 170°. Das Product wurde in derselben Weise behandelt, wie oben angegeben, und so ein basisches Oel gewonnen, welches den Geruch des Chinaldins besass. Die bisher erhaltene Menge desselben war leider aber zu gering, um die Base genügend charakterisiren zu können. Wir beabsichtigen deshalb, diesen Versuch in grösserem Maassstabe zu wiederholen. Gleichzeitig werden wir auch unsere Untersuchung auf andere Anilinderivate, wie Aethylbenzanilid und Methylacetanilid, ausdehnen.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 767. 2800.

353. R. Leuckart und H. Lampe: Ueber Dibornylamin.

(Eingegangen am 27. Juni.)

Bei der Einwirkung von Ammoniumformiat auf Campher entsteht nicht ausschliesslich Bornylamin, resp. dessen Formylverbindung; vielmehr erhält man bei der Destillation der durch Verseifung des Reactionsproducts gebildeten Rohbase ausser Bornylamin geringe Mengen eines über 300° siedenden basischen Körpers. Die gelegentlich der Darstellung des Bornylamins gewonnene hochsiedende Fraction, welche diesen Körper enthält, wurde nochmals destillirt und so in drei Fractionen zerlegt, welche bei 210—230°, 230—300° und über 300° aufgefangen wurden. Die erste Fraction enthält hauptsächlich Bornylamin, die zweite besteht bereits aus einem Gemisch desselben mit der höher siedenden Base, während die dritte nur die letztere darstellt. Bei 300° angelangt, stieg das Thermometer schnell auf 334° und erhob sich während der Destillation nicht über 336°; die Base siedet also constant und unzersetzt bei 334—336° (corr. 342—344°).

Der Schmelzpunkt liegt bei 59—61°, also um 100° niedriger als der des Bornylamins. Aus Alkohol krystallisirt sie in Blättchen, deren Analyse ergab, dass sie

$$\text{Dibornylamin, } \begin{matrix} C_{10}H_{17} \\ C_{10}H_{17} \end{matrix}\!>\!NH$$

darstellen.

Analyse.

0.1760 g Substanz gaben 0.5375 g Kohlensäure und 0.1891 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{35}N$	Gefunden
C	83.05	83.29 pCt.
H	12.11	11.94 »
N	4.84	— »
	100.00	

Das Dibornylamin besitzt einen ähnlichen, an Campher und Piperidin zugleich erinnernden Geruch, wie das Bornylamin; doch ist derselbe bei weitem schwächer, als der der primären Base. Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Ligroïn, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, dagegen fast unlöslich in Wasser. Die Lösungen der Base bläuen rothes Lackmuspapier stark. In verdünnten Säuren löst sie sich nicht mit derselben Leichtigkeit, wie das Bornylamin; ihre Salze sind gegenüber denen der primären Base durch ihre geringere Löslichkeit in Wasser ausgezeichnet. Während das Bornylamin begierig Kohlensäure aus der Luft anzieht, ist das beim Dibornylamin nicht der Fall.

Betreffs der Ausbeute sei erwähnt, dass aus 60 g Campher neben 30 g primärer $2^1/_4$ g secundärer Base gewonnen wurden.

Die Zusammensetzung ihrer Salze bestätigt die Auffassung der Base als Dibornylamin $\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\C_{10}H_{17}\end{matrix}>NH$.

Chlorhydrat, $\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\C_{10}H_{17}\end{matrix}>NH, HCl$.

Das Chlorhydrat scheidet sich beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als weisse Krystallmasse aus. Dieselbe wird abfiltrirt, mit Aether durchgewaschen und über Aetzkali vollständig von Salzsäure befreit. Das Salz ist leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Wasser. Es schmilzt bei ca. 250° unter Zersetzung.

Analyse.

I. 0.1977 g mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.5320 g Kohlensäure und 0.1943 g Wasser.

II. 0.1724 g Salz wurden in kaltem Wasser gelöst, mit Salpetersäure versetzt und kochend mit Silbernitrat gefällt. Nach dem Erkalten hatte sich das in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Dibornylaminnitrat an den Gefässwänden in schönen prismatischen Krystallen abgeschieden, weshalb vor der Filtration bis zur Lösung desselben erwärmt werden musste. Es resultirten 0.0773 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_{20}H_{35}N, HCl$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	73.73	73.39	—	pCt.
H	11.06	10.92	—	»
N	4.30	—	—	»
Cl	10.91	—	11.09	»
	100.00			

Die wässrige Lösung des Chlorhydrats scheidet auf Zusatz von Platinchlorid das

Platindoppelsalz, $\left(\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\C_{10}H_{17}\end{matrix}>NH, HCl\right)_2PtCl_4$

aus. Dasselbe wurde abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Aus heissem Wasser, dem etwas Alkohol zugefügt war, krystallisirte es in schönen, langen, gelben Nadeln, welche schwer in kaltem Wasser, leicht in Alkohol löslich sind. Es lässt sich auf 110° im Luftbade erhitzen, ohne sich irgendwie zu ändern, enthält also kein Krystallwasser.

Analyse.

0.2314 g Substanz hinterliessen nach dem Glühen 0.0470 g Platin.

	Ber. für $(C_{20}H_{35}N, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	19.90	20.31 pCt.

Quecksilberdoppelsalz, $\begin{matrix}C_{10}H_{17}\\C_{10}H_{17}\end{matrix}>NH, HCl . HgCl_2$.

Dieses Salz wird gebildet beim Versetzen der wässrigen salzsauren Lösung der Base mit Quecksilberchlorid. Es scheidet sich dabei als

weisser, amorpher Niederschlag aus. Man erhitzt bis zur Lösung, indem man zweckmässig etwas Alkohol hinzufügt, und lässt erkalten. Sehr häufig scheidet sich das Salz wieder als milchiger Niederschlag aus; man setzt dann noch so viel Alkohol hinzu, bis dieses nicht mehr geschieht. Nach einigem Stehen krystallisirt das Doppelsalz in weissen Nadeln aus, welche bei 192—195° schmelzen.

Das exsiccatortrockne Salz enthält kein Krystallwasser. Es ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol.

Analyse.

Das Salz wurde in vielem Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure angesäuert und heiss mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das gebildete Quecksilbersulfid wurde sorgfältig auf ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter gebracht, dann mit heissem Wasser, Alkohol und schliesslich mit frisch über Bleioxyd destillirtem Schwefelkohlenstoff gewaschen, bis das Filtrat beim Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs keinen Rückstand mehr hinterliess. Das Filter mit dem Niederschlage wurde darauf bei 100° bis zur Gewichtsconstanz getrocknet.

0.1472 g Salz ergaben 0.0568 g Quecksilbersulfid.

Ber. für $C_{20}H_{36}N, HCl . HgCl_2$		Gefunden
Hg	33.53	33.26 pCt.

Nitrat, $\begin{matrix} C_{10}H_{17} \\ C_{10}H_{17} \end{matrix}\!>\!NH, NO_3H$.

Das Filtrat von dem bei der Chlorbestimmung des salzsauren Salzes erhaltenen Chlorsilber enthält das Nitrat des Dibornylamins. Dasselbe scheidet sich beim Concentriren der Lösung in silberglänzenden Blättchen aus, welche durch ihre schwere Löslichkeit in kaltem Wasser ausgezeichnet sind. Es entsteht auch durch Lösen der Base in heisser, sehr verdünnter Salpetersäure, aus welcher es beim Erkalten ebenfalls in silberglänzenden Blättchen erhalten wird, welche leicht in Alkohol, schwer in Wasser löslich sind.

Der Gehalt der Base an Stickstoff wurde im Nitrat bestimmt.

Analyse.

0.1117 g Substanz gaben 8.4 ccm feuchten Stickstoff bei 26° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{35}N, NO_3H$		Gefunden
N	7.95	8.23 pCt.

Versuche zur Darstellung der Nitrosoverbindung scheiterten, da bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf die Base kein fassbares Product erhalten werden konnte.

Eine weitere Untersuchung des Dibornylamins musste aus Mangel an Material aufgegeben werden.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

354. Julius Tafel: Ueber die Reduction der Hydrazone.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor etwa drei Jahren [1]) habe ich eine Methode kurz beschrieben, welche die Spaltung der Phenylhydrazone durch Reduction zu einer Darstellungsweise primärer Amine gestaltet. Ich hatte meine Versuche zunächst mit den Hydrazonen mehrerer einfacher Aldehyde und Ketone ausgeführt und etwas später auf Furfurol [2]) und auf zwei Ketonsäuren, die Lävulinsäure [3]) und Dioxyweinsäure [4]) ausgedehnt. Die eingehendere Untersuchung der hierbei gewonnenen Substanzen erlitt durch die Arbeiten über Zuckerkörper, welche ich in den letzten Jahren gemeinschaftlich mit Hrn. Prof. Emil Fischer ausgeführt habe, eine starke Verzögerung. Ihre bisherigen Resultate sind in den folgenden Abhandlungen zusammengefasst.

Die Spaltung der Phenylhydrazone in Anilin und ein weiteres primäres Amin gelang in weitaus den meisten Fällen nur durch die Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung. Allerdings konnten in mehreren Fällen, so bei den Derivaten des Acetons und Acetophenons auch mit Zinkstaub und Essigsäure die Amine gewonnen werden, die Ausbeute blieb aber weit hinter der durch Amalgam erzielten zurück.

In ähnlicher Weise hat sich auch die Brauchbarkeit meiner Reductionsmethode nach den Versuchen von Heinrich Goldschmidt [5]) für die den Hydrazonen analogen Oxime erwiesen, an welchen ebenfalls vorher andere Reductionsmittel ohne Erfolg versucht worden waren.

Es mag hier daher eine genauere Beschreibung des Verfahrens, wie ich dasselbe zur Herstellung grösserer Mengen der Amine eingehalten habe, Platz finden.

Die Hydrazone werden in der 10 bis 20fachen Menge Alkohols gelöst oder suspendirt, und dann unter tüchtigem Schütteln kleine Portionen Natriumamalgam und Eisessig eingetragen, so dass letzterer stets in ziemlichem Ueberschusse vorhanden ist. Da die Reaction mit starker Wärmeentwickelung verbunden ist und eine Temperatursteigerung die Ausbeuten verringert, so muss jederzeit für wirksame Kühlung gesorgt sein. Kommen grössere Mengen von Flüssigkeit

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1924.
[2]) Diese Berichte XX, 398.
[3]) Diese Berichte XIX, 2415 und XX, 249.
[4]) Diese Berichte XX, 244.
[5]) Diese Berichte XIX, 3232 und XX, 728.

und Amalgam zur Verwendung, so wird das allmähliche Eintragen des letzteren, verbunden mit fortwährendem Schütteln und Kühlen, überaus lästig. Ich habe mir daher einen Apparat construirt, welcher diese beiden Operationen, sowie Zugabe der Reagenzien gleichzeitig auszuführen gestattet und ausserdem das allmähliche Eintragen des Amalgams selbstthätig besorgt. Dieser Schüttelapparat hat sich im Weiteren auch für manche andere Zwecke brauchbar erwiesen, er soll deshalb in einer der nächsten Abhandlungen beschrieben werden.

Ich habe stets genau $2\frac{1}{2}$procentiges Amalgam und zwar meist das Doppelte der berechneten Menge angewendet und die Zugabe der Agentien in der Weise geregelt, dass immer 25 ccm Eisessig aufeinmal eingegossen und dann 250 g Amalgam allmählich eingetragen wurden. Die Temperatur konnte stetig beobachtet und leicht innerhalb $2-3^0$ constant gehalten werden. Wohl hauptsächlich dem letzteren Umstande ist es zuzuschreiben, dass sich die früher erhaltenen Ausbeuten bei Benutzung des Apparates erheblich steigerten.

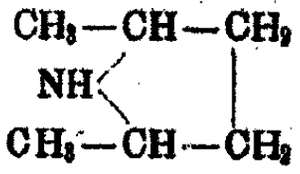
Die Dauer der Operation betrug etwa 2 Stunden bei Anwendung von 3500 g Amalgam. Gegen das Ende der Reaction scheidet sich stets essigsaures Natron ab. Das Product wird direct mit Natron übersättigt und destillirt. Bei hochsiedenden Basen wurde im Oelbade bis 180^0 erhitzt und dann Wasserdampf durch die Masse geleitet, bis das Destillat nicht mehr alkalisch reagirte.

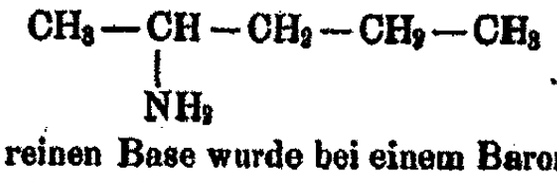
Die früher [1]) zur Trennung der hochsiedenden Basen vom Anilin ausgeführte Behandlung mit salpetriger Säure hat sich in der Folge als überflüssig erwiesen. Es genügt, des Wasserdampfdestillat mit Salzsäure oder Schwefelsäure genau zu neutralisiren und nach dem Einengen auf dem Wasserbade mit Aether auszuziehen. So kann alles Anilin entfernt werden und gleichzeitig geht meist etwas Harz in den Aether über, so dass eine Lösung fast reinen Aminsalzes zurückbleibt.

Ich habe zunächst die drei früher kurz beschriebenen, bis dahin noch unbekannten Basen, das Pentylamin, $CH_3-(CH_2)_2-CH(NH_2)-CH_3$, das Phenyläthylamin, $C_6H_5-CH(NH_2)-CH_3$, und das Phenylpropylamin, $C_6H_5-CH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, in grösserer Menge dargestellt und ihre Salze etwas näher untersucht.

Ferner habe ich das Diphenylhydrazon des Acetonylacetons reducirt und dabei zwei Basen erhalten, welche ihrer Zusammensetzung, ihrer Entstehung und ihrem allgemeinen Verhalten nach als ein Diamidohexan der Form $\begin{matrix} CH_3-CH-CH_2-CH_2-CH-CH_3 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad NH_2 \quad\quad\quad\quad NH_2 \end{matrix}$ einerseits

[1]) Diese Berichte XIX, 1929.

und ein Dimethylpyrrolidin der Form  andererseits aufgefasst werden müssen.

Pentylamin, 

Der Siedepunkt der reinen Base wurde bei einem Barometerstande von 755 mm zu 91.5° bestimmt (Faden ganz im Dampfe).

Das Hydrochlorat wird durch Abdampfen seiner wässrigen Lösung als weisse, in Wasser wie Alkohol leicht lösliche Krystallmasse erhalten und bildet, aus Alkohol und Aether umkrystallisirt, lange, feine, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 168°[1]).

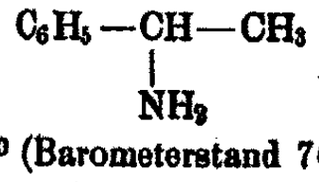
	Gefunden	Ber. für $C_5H_{14}NCl$
HCl	29.25	29.50 pCt.

Das neutrale Oxalat bildet, aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, dünne, bei 230° unter Zersetzung schmelzende Blätter.

	Gefunden	Ber. für $(C_5H_{13}N)_2C_2H_2O_4$
N	10.84	10.61 pCt.

Das in Alkohol weit leichter lösliche saure Oxalat schmilzt bei 131°.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_{13}N, C_2H_2O_4$
N	8.05	7.91 pCt.

Phenyläthylamin, 

Die reine Base siedet bei 187.5° (Barometerstand 763 mm, Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie löst sich in etwa 24 Teilen Wasser von 20°.

Für die Analyse wurde die Base über Baryt destillirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}N$
C	79.05	79.34 pCt.
H	9.18	9.09 »

Das aus der völlig reinen Base bereitete Hydrochlorat schmilzt bei 158°. (Der Schmelzpunkt wurde früher zu 155° angegeben.)

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}N$, HCl
HCl	23.53	23.13 pCt.

Das neutrale Oxalat krystallisirt aus heissem Wasser in derben Prismen ohne Krystallwasser, in absolutem Alkohol ist es fast unlöslich. Es schmilzt bei 238°.

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{11}N)_2C_2H_2O_4$
N	8.46	8.43 pCt.

[1]) Die Schmelzpunkte in dieser, wie den folgenden Abhandlungen sind nicht corrigirt.

Wird das Salz mit alkoholischer Oxalsäure behandelt, so löst es sich auf und bei richtig gewählter Concentration scheidet sich nach kurzer Zeit das saure Oxalat in glänzenden Blättchen ab. Dieselben sind in kaltem Wasser leicht löslich. In Alkohol lösen sie sich beim Kochen ziemlich langsam und aus dieser Lösung krystallisirt beim Erkalten wieder das bei 238° schmelzende neutrale Oxalat.

	Gefunden	Berechnet
N	8.51	8.48 pCt.

Phenylpropylamin, $C_6H_5—CH_2—CH_2—CH_2—NH_2$.

Die Base ist ein farbloses Oel von eigenthümlichem, aromatischem, nur leise an Ammoniak erinnerndem Geruche. Sie siedet in völlig reinem Zustande bei 221.5° (Barometerstand 755 mm, Faden ganz im Dampf). Früher hatte ich offenbar ein nicht vollkommen reines Product in Händen, dasselbe zeigte den Siedepunkt 215—216° und färbte sich ausserdem an der Luft bei Gegenwart von Alkali braun. Letztere Eigenschaft zeigt die ganz reine Base nicht mehr.

Die Salze des Phenylpropylamins sind durch eine grosse Sublimationsfähigkeit ausgezeichnet.

Hydrochlorat: Aus der mit alkoholischer Salzsäure neutralisirten, alkoholischen Lösung der Base fällt Aether glänzende Blättchen, welche bei 218° schmelzen, aber schon bei 100° sublimiren.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N$, HCl
HCl	21.20	21.24 pCt.

Sulfat: Aus der alkoholischen Lösung der Base fällt beim Neutralisiren mit Schwefelsäure das neutrale Sulfat in glänzenden Blättchen aus. Dasselbe ist in überschüssiger alkoholischer Schwefelsäure, sowie in Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich. Aus letzterem krystallisirt es in dünnen, flachen Prismen oder Blättchen, welche bei 250° anfangen, sich zu bräunen.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{13}N)_2H_2SO_4$
H_2SO_4	27.14	26.63 pCt.

Oxalate: Beim Neutralisiren der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischer Oxalsäure fällt das neutrale Oxalat als feinkrystallinischer Niederschlag aus. Derselbe löst sich in heissem Wasser leicht auf, dabei geht aber ein kleiner Theil des Salzes in das saure Oxalat über; die heisse Lösung riecht deutlich nach der Base. Beim Erkalten krystallisiren lange, glänzende, zu Drusen vereinigte Nadeln, welche bei 156° anfangen zu schmelzen, aber sich bei raschem Erhitzen erst gegen 170° unter Gasentwicklung zersetzen.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{13}N)_2C_2H_2O_4$
N	7.31	7.78 pCt.

Das feinkrystallinische neutrale Salz wandelt sich unter der Einwirkung überschüssiger alkoholischer Oxalsäure rasch in deutlich aus-

gebildete Blättchen des sauren Oxalates um. Dieselben sind in warmem Wasser sehr leicht, in heissem Alkohol etwas weniger löslich. Aus beiden Lösungen krystallisiren dünne, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 156°.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{13}N, C_2H_2O_4$
C	58.69	58.67 pCt.
H	6.81	6.67 »
N	6.40	6.22 »

Das Platindoppelsalz ist in Alkohol fast nicht, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in dünnen, zu voluminösen Massen vereinigten, schwachgelben Blättern. Es zersetzt sich gegen 230°.

	Gefunden	Ber. für $(C_9H_{12}N)_2PtCl_6$
Pt	28.50	28.74 pCt.

Diamidohexan und Dimethylpyrrolidin.

Das Diphenylhydrazon des Acetonylacetons ist von C. Paal [1]) zuerst dargestellt worden. Die Reduction desselben verläuft am glattesten bei einer Temperatur von 30–32°, sie liefert neben Anilin ein Gemisch zweier Basen, welche in Form ihrer Oxalate leicht von einander getrennt werden können.

Wird die heisse, nicht zu concentrirte alkoholische Lösung der Basen mit alkoholischer Oxalsäure genau neutralisirt, so fällt das neutrale Oxalat des Diamidohexans fast vollständig aus, während das Salz des Dimethylpyrrolidins in Lösung bleibt.

Diamidohexan $CH_3-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle NH_2}{\underset{|}{CH}}-CH_3$

Die Base wurde aus dem Oxalat durch Alkali als farbloses, schwach ammoniakalisch riechendes Oel abgeschieden und über Baryumoxyd destillirt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{16}N_2$
C	62.53	62.07 pCt.,
H	14.14	13.79 »

Die Base siedet bei 175°. Sie raucht an der Luft, mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie in allen Verhältnissen mischbar. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch und scheidet auf Zusatz von Aetzkali die Base ölig ab.

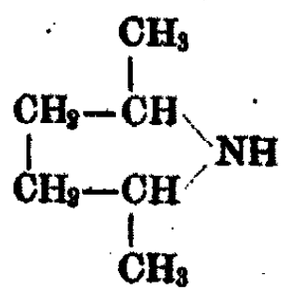
Das neutrale Oxalat ist in Wasser leicht, in absolutem Alkohol so gut wie unlöslich. Aus heissem, verdünnten Alkohol krystallisiren feine, verfilzte Nädelchen.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 60.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{16}N_2$, $C_2H_2O_4$
C	46.44	46.60 pCt.,
H	8.91	8.74 »
N	13.88	13.59 »

2-5-Dimethylpyrrolidin [1])



Die Base wurde aus dem Oxalat durch Destillation mit Kali gewonnen und zur Reinigung über Baryt und über Natrium destillirt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}N$
C	72.20	72.73 pCt.,
H	13.09	13.13 »

Das Dimethylpyrrolidin ist ein leichtflüssiges, farbloses Oel von heftigem, an Piperidin erinnerndem Geruch; mit Wasser, Alkohol und Aether mischt es sich in allen Verhältnissen. Die wässerige Lösung reagirt stark alkalisch. Der Siedepunkt liegt bei 106—108°. (Faden ganz im Dampf, Barometerstand 746 mm.)

Die schwefelsaure Lösung des Dimethylpyrrolidins liefert mit Natriumnitrit ein öliges Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Nitrosoreaction in ausgezeichneter Weise giebt und durch Zinkstaub und Essigsäure eine die Fehling'sche Lösung energisch reducirende Substanz, wohl das dem Nitrosamin entsprechende Hydrazin, liefert.

Das Oxalat fällt aus seiner alkoholischen Lösung auf Zusatz von Aether in feinen Nädelchen aus, die sich in Wasser und Alkohol leicht lösen.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{13}N)_2C_2H_2O_4$
N	10.13	9.72 pCt.

Das Platindoppelsalz krystallisirt aus heissem Alkohol in glänzenden, goldgelben, in Wasser leicht löslichen Prismen. Bei 130° getrocknet hat es die Zusammensetzung $(C_6H_{14}N)_2PtCl_6$.

	Gefunden	Berechnet
Pt	31.72	32.05 pCt.

Das Diamidohexan sowohl, als das Dimethylpyrrolidin verdienen eine nähere Untersuchung, welche jetzt, nachdem Ludwig Knorr

---

[1]) Ich bezeichne die Stellung der Substituenten im Pyrrolidin mit Zahlen vom Stickstoff beginnend.

eine bequeme Darstellungsmethode[1]) des Acetonylacetons kennen gelehrt hat, wesentlich erleichtert ist. Ich hoffe daher, gemeinschaftlich mit Hrn. cand. chem. Neugebauer in nächster Zeit ausführlicher über diese Körper berichten zu können.

---

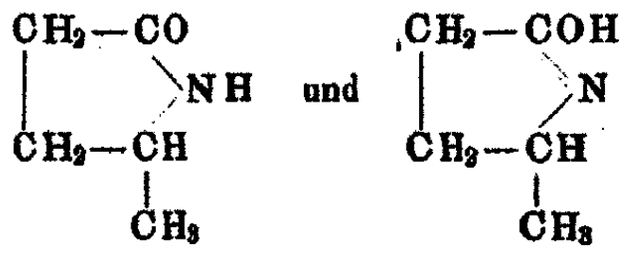
355. Julius Tafel: Ueber die γ-Amidovaleriansäure. III.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Die γ-Amidovaleriansäure habe ich früher durch Reduction des Lävulinsäurephenylhydrazons dargestellt und nach einem ziemlich mühevollen Verfahren[2]) isolirt. Weit einfacher gestaltet sich die Gewinnung der Säure aus ihrem Anhydrid, welches seinerseits aus dem rohen Reductionsproducte der Phenylhydrazinlävulinsäure durch directe Destillation erhalten werden kann. Durch heisses Alkali wird nämlich das Anhydrid in das Salz der Amidosäure verwandelt.

Für das γ-Amidovaleriansäureanhydrid habe ich früher[2]) zwei Formeln als gleichberechtigt angegeben:



Die nähere Untersuchung des Körpers, insbesondere sein Verhalten gegen salpetrige Säure hat zu Gunsten der ersten Formel entschieden.

Das Nitrosoproduct konnte zwar infolge geringer Beständigkeit nicht in analysenreinem Zustande gewonnen werden, jedoch erweist es sich als wahres Nitrosamin sowohl durch die Farbenreaction mit Phenol und Schwefelsäure als durch sein Verhalten gegen Reductionsmittel und gegen Alkalien.

Durch erstere wird es in das Anhydrid zurückverwandelt; durch letztere dagegen schon bei 0° unter rapider Stickstoffentwicklung in das Salz der γ-Oxyvaleriansäure,

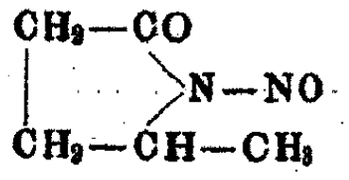
$$CH_3—CH(OH)—CH_2—CH_2—COOH,$$

---

[1]) Diese Berichte XXII, 169.

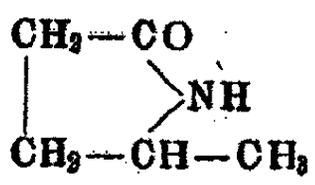
[2]) Diese Berichte XIX, 2415.

übergeführt. Eine solche glatte Reaction ist nur unter Annahme der Formel



leicht verständlich.

Durch diese Beobachtungen, sowie durch die früher beschriebene Reduction des Anhydrids zu einem Methylpyrrolidin [1]) erscheint für dasselbe die Formel



erwiesen, und ich nenne daher den Körper 5-Methylpyrrolidon [2]).

γ-Amidovaleriansäure.

Methylpyrrolidon wird mit einer Lösung von 2½ Theilen Barythydrat in 10 Theilen Wasser etwa zwei Stunden gekocht und dann die heisse Lösung mit Kohlensäure gesättigt. Dabei wird das gebildete Barytsalz der Amidosäure vollkommen zerlegt, so dass beim Eindampfen des Filtrats die freie Säure als ein farbloser Syrup erhalten wird, der bei längerem Stehen oder Behandeln mit Alkohol zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. So wurden aus 10 g Anhydrid 10.3 g krystallisirte Säure gewonnen.

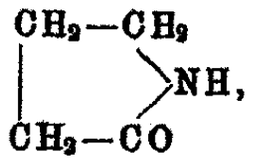
Salze der Amidovaleriansäure sind früher nicht beschrieben worden; es lassen sich solche mit Basen und mit Säuren erhalten. Die ersteren sind jedoch überaus wenig beständig und werden schon von Kohlensäure zerlegt. Das Kali- und Natronsalz bilden amorphe, zerfliessliche, stark alkalisch reagirende, in Alkohol lösliche Massen.

Weit beständiger sind die Salze der Amidosäure mit Säuren.

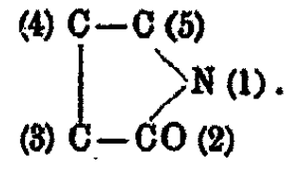
---

[1]) Diese Berichte XX, 250.

[2]) Ich bezeichne mit »Pyrrolidon« die Verbindung



vergl. Pechmann (Pyridon) diese Berichte XVIII, 318, und Knorr (Lepidon, Pyrazolon) Ann. Chem. Pharm. 236, 104, und 238, 145. Die Stellung der Substituenten bezeichne ich durch Zahlen mit dem Stickstoff beginnend und über die Carbonylgruppe weiter zählend, also nach dem Schema



Hydrochlorat. Die Säure löst sich in überschüssiger alkoholischer Salzsäure leicht auf, und Aether fällt aus dieser Lösung ein Oel, welches bald zu strahlig vereinigten Spiessen erstarrt. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmelzen bei 154°.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}NO_2$, HCl
HCl	23.60	23.73 pCt.

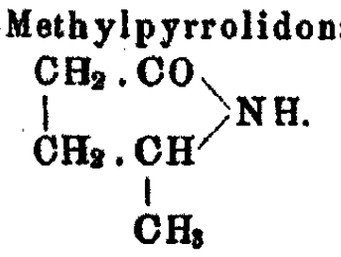
Das Platindoppelsalz ist in heissem Alkohol ziemlich schwer, in Wasser leicht löslich. Es krystallisirt in feinen, hellgelben Blättchen, welche sich gegen 200° zersetzen.

γ-Amidovaleriansäureäthylester. Wird die Säure in alkoholischer Salzsäure gelöst, unter Einleiten von Salzsäure einige Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann der Alkohol verdampft, so bleibt ein wenig braun gefärbter Syrup, welcher äusserst hartnäckig Salzsäure zurückhält. Bei mehrtägigem Stehen im Vacuum über Natronkalk und häufigem Durcharbeiten der Masse wird dieselbe allmählich fest. Die Verbindung ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und krystallisirt aus alkoholischer Lösung nach Zusatz von Aether in atlasglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 92°. Sie ist das Chlorhydrat des Aethylesters.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{15}NO_2$. HCl
HCl	19.96	20.07 pCt.

Der salzsaure **γ-Amidovaleriansäureäthylester** zeigt ein von den Hydrochloraten anderer Amidosäureester[1]) abweichendes Verhalten gegen salpetrige Säure. Versetzt man nämlich die concentrirte wässerige Lösung des Esters in der Kälte mit concentrirter Natriumnitritlösung, so tritt weder Färbung noch Trübung ein. Beim Erwärmen beginnt allerdings energische Gasentwicklung, aber in der Eiskälte kann man sogar verdünnte Säure zusetzen, ohne dass Zersetzung eintritt. Ich beabsichtige, in dieser Richtung weitere Versuche anzustellen.

5-Methylpyrrolidon:



Die mit Natriumamalgam und Eisessig behandelte, alkoholische Lösung des Lävulinsäure-Phenylhydrazons[2]) wird nach Neutralisation mit Natron im Oelbade auf 130° erwärmt, bis nichts mehr abdestillirt. Die rückständige Flüssigkeit wird heiss abgegossen. Sie erstarrt beim Erkalten zu einer von Anilin durchtränkten Krystallmasse. Dieselbe

---

[1]) Vergl. Curtius, diese Berichte XVII, 960.
[2]) Diese Berichte XIX, 2415.

wird gepulvert und durch wiederholtes Anreiben mit Aether und Absaugen vom Anilin befreit. Nach dem Verdunsten des Aethers an der Luft wird die Salzmasse, deren Menge auf 100 g Phenylhydrazinlävulinsäure etwa 1 kg beträgt, am besten in einer Kupferretorte vorsichtig bis 280° erhitzt und 2—3 Stunden auf dieser Temperatur gehalten. Dabei geht Wasser und ein kleiner Theil des gebildeten Pyrrolidons, neben geringen Mengen einer betäubend riechenden Base (wohl Methylpyrrolidin) über. Der Haupttheil des Anhydrids bleibt in der Retorte zurück.

Nach dem Abkühlen der letzteren auf 120° kann man die weiche Salzmasse bequem herausnehmen. Erkaltet bildet diese eine poröse Masse, welche das Pyrrolidin aufgesaugt enthält. Sie wird wieder gepulvert und wiederholt mit Aether ausgezogen. Derselbe hinterlässt beim Verdunsten ein braunes Oel. Das von etwa 160° an übergegangene Destillat wird mit kohlensaurem Kali übersättigt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen. Die Aetherextracte werden vereinigt und fractionirt. Dabei geht neben Wasser der basische Körper über, später destillirt reines Methylpyrrolidon, das beim Abkühlen vollkommen erstarrt. Die Ausbeute beträgt etwa den vierten Theil des angewandten Hydrazinderivates. Das Product ist bräunlich gefärbt, es wird daher zur Reinigung noch einmal im Vacuum destillirt. Man erhält es alsdann als dickflüssiges, ganz schwach gelb gefärbtes Oel. Bei gewöhnlicher Temperatur bleibt es wochenlang flüssig; beim Abkühlen in einer Kältemischung dagegen erstarrt es rasch zu einer weissen Krystallmasse, welche erst bei 37° schmilzt. Wenn in das Oel bei gewöhnlicher Temperatur ein Krystall der festen Verbindung eingeworfen wird, so beginnt ebenfalls sofort die Krystallisation, die Masse erwärmt sich aber rasch auf die Schmelztemperatur, so dass das vollständige Erstarren längere Zeit in Anspruch nimmt.

Das reine Methylpyrrolidon liefert die gewöhnlichen Pyrrolreactionen nicht, auch dann nicht, wenn es vorher mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wurde.

Beim Kochen mit Alkalien und Barytwasser nimmt das Pyrrolidon Wasser auf und geht in γ-Amidovaleriansäure resp. ihr Salz über.

Mit Säuren bildet der Körper recht beständige Salze.

Hydrochlorat. Aus der ätherischen Lösung des Methylpyrrolidons fällt beim Einleiten von Salzsäure ein Oel, das aber bald zu farblosen Nädelchen erstarrt. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmelzen bei 110° ohne Zersetzung.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_9NO.HCl$
HCl	26.22	26.88 pCt.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt als gelbes, beim Stehen krystallinisch erstarrendes Oel, wenn eine alkoholische Lösung des Methyl-

pyrrolidons mit überschüssigem, alkoholischem Platinchlorid und dann mit Aether versetzt wird. Das Product wurde durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt. Sein Platingehalt weist auf eine Verbindung von einem Molekül Chlorplatinat und zwei Molekülen freien Pyrrolidons.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $(C_5H_{10}NO)_2PtCl_6(C_5H_9NO)_2$
Pt	24.51	24.34	24.16 pCt.

Nitrosamin des Methylpyrrolidons.

Werden 10 Theile Methylpyrrolidon in 30 Theilen Wasser gelöst, mit 20 Theilen concentrirter Salzsäure versetzt und unter tüchtiger Kühlung langsam eine concentrirte Lösung von 7.5 Theilen Natriumnitrit zugegeben, so entsteht eine intensiv gelb gefärbte Lösung, in der fortwährend schwache Gasentwicklung stattfindet. Wird dieselbe unter guter Kühlung mit Kaliumcarbonat übersättigt, so scheidet sich das Nitrosamin als gelbes Oel ab. Es wird mit Aether aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Nach Verdunsten des Aethers im Vacuum bleibt ein rothgelbes Oel von eigenthümlichem Geruch. Dasselbe liefert auch nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Kali die Liebermann'sche Farbenreaction in ausgezeichneter Weise, aber es enthält dann weit nicht mehr den für das reine Nitrosamin berechneten Gehalt an Stickstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_5H_8N_2O_2$
N	17.52	21.87 pCt.

Beim Versuche, das frisch dargestellte Product durch Destillation im Vacuum zu reinigen, zersetzte sich dasselbe unter heftiger Gasentwicklung, theilweiser Verkohlung und Bildung von Valerolacton, neben viel Methylpyrrolidon.

Ueberführung des Methylpyrrolidons in Valerolacton.

Die nach der oben erwähnten Vorschrift bereitete salzsaure Lösung des Nitrosomethylpyrrolidons wurde unter starker Kühlung tropfenweise mit concentrirter Natronlauge versetzt. Sobald die Flüssigkeit neutral geworden, erzeugt jeder Tropfen Alkali eine heftige Stickstoffentwicklung, daneben scheidet sich etwas rothes Harz ab. Ist die Gasentwicklung beendet, so reagirt die Flüssigkeit alkalisch. Sie enthält das Natronsalz der γ-Oxyvaleriansäure. Dieses wurde durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure und viertelstündiges Kochen am Rückflusskühler in Valerolacton übergeführt, dann wurde die Flüssigkeit mit Kaliumcarbonat übersättigt. Es schied sich neben Valerolacton etwas regenerirtes Methylpyrrolidon ab. Beide wurden mit Aether aufgenommen und aus der ätherischen Lösung das Methylpyrrolidon durch Einleiten trockener Salzsäure gefällt. Das Filtrat

wurde eingedampft, nochmals mit Aether aufgenommen und filtrirt, dann mit Kaliumcarbonat getrocknet und destillirt. Es ging bei etwa 205° eine wasserhelle, neutrale Flüssigkeit über, welche dieselbe Zusammensetzung und genau denselben Geruch zeigte, wie ein aus Lävulinsäure durch Reduction gewonnenes Präparat.

	Gefunden	Berechnet
C	60.05	60.00 pCt.
H	8.28	8.00 »

Zum Ueberfluss wurde aus dem Lacton durch Kochen mit Barytwasser und Fällen mit Kohlensäure das Baryumsalz der γ-Oxyvaleriansäure dargestellt und dieses durch Fällen mit Silbernitrat in das charakteristische Silbersalz übergeführt, welches nach Aussehen, Löslichkeit und Silbergehalt mit dem Controllpräparate vollkommen übereinstimmte.

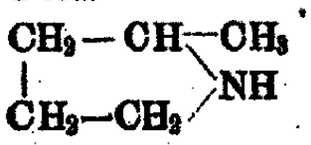
	Gefunden	Ber. für $C_5H_9O_3Ag$
Ag	48.21	48.00 pCt.

356. Julius Tafel und Adolf Neugebauer: Ueber 2-Methylpyrrolidin.

[Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Das von dem Einen von uns aus dem Anhydrid der γ-Amidovaleriansäure durch Reduction gewonnene, sauerstofffreie Imin, das 2-Methylpyrrolidin[1]) der Form



zeigt dieselbe Zusammensetzung $C_5H_{11}N$ und im Allgemeinen ähnliche Eigenschaften, wie eine von Brieger[2]) in den Culturen des Tetanusbacillus gefundene Base. Die früher zu Gebote gestandene Menge der synthetischen Verbindung war nicht hinreichend, um einen genauen Vergleich der beiden Körper anzustellen.

Inzwischen hat Herr Oldach[3]) ein zweites Methylpyrrolidin durch Reduction des Brenzweinsäurenitrils gewonnen und ist durch eingehenden Vergleich zu dem Schlusse gelangt, dass seine Base mit der Brieger'schen nicht identisch ist.

[1]) Diese Berichte XX, 250.
[2]) Diese Berichte XIX, 3120.
[3]) Diese Berichte XX, 1658.

Wir haben nun eine grössere Menge der nicht ganz leicht erhältlichen Base, des 2-Methylpyrrolidins, dargestellt und seine Derivate etwas näher untersucht. Nach den hierbei gewonnenen Resultaten ist auch unser Körper von dem Brieger'schen verschieden, und zwar zeigt sich diese Verschiedenheit schon in der procentischen Zusammensetzung des Gold- und Platindoppelsalzes.

2-Methylpyrrolidin. Nach der früher beschriebenen Darstellungs-Methode erhält man die Base in wenig zufriedenstellender Ausbeute. Es rührt dies offenbar daher, dass der grössere Theil des Methylpyrrolidins unter der Einwirkung des Alkalis in das Natronsalz der γ-Amidovaleriansäure übergeht und sich so der Reduction entzieht. Wir haben daher die Methode in der Weise abgeändert, dass wir die siedende, amylalkoholische Lösung des Methylpyrrolidons auf einmal zu einem grossen Ueberschuss von Natrium gaben und die Reaction unter fortwährendem Schütteln und Erwärmen im Oelbade zu Ende führten. So gelingt es, die Ausbeute um etwa die Hälfte zu erhöhen. Aber es bildet sich dennoch in beträchtlicher Menge das Natronsalz der Amidosäure. Diese lässt sich in Form ihres Anhydrids wieder gewinnen, wenn man die Reactionsflüssigkeit nach dem Destilliren mit Wasserdampf neutralisirt, abdampft und den Rückstand auf 200° erhitzt. Das Methylpyrrolidon destillirt hierbei über.

Das Hydrochlorat des 2-Methylpyrrolidins fällt in kleinen, farblosen Prismen, wenn die alkoholische Lösung der Base mit alkoholischer Salzsäure neutralisirt und vorsichtig Aether zugesetzt wird. Der Schmelzpunkt des Salzes wurde nicht ganz constant zwischen 210—220° gefunden.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_{12}NCl$.
HCl	29.76	29.98 pCt.

Oxalat. Durch Neutralisation der alkoholischen Lösung der Base mit Oxalsäure und Zusatz von Aether wird das neutrale Oxalat in Nädelchen erhalten, welche bei 165—168° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $(C_5H_{11}N)_2C_2H_2O_4$
N	10.93	10.76 pCt.

Platindoppelsalz. Dasselbe fällt in gelben Nädelchen beim Vermischen der alkoholischen Lösung der Base mit alkoholischem Platinchlorid. Es ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt aus der heiss gesättigten Lösung beim Erkalten in langen, goldgelben Nadeln. In heissem Alkohol ist es schwer löslich. Das Salz scheint auch noch bei 100° Wasser festzuhalten. Nach dem Trocknen im Vacuum entspricht der Platingehalt der Formel $(N_5H_{12}N)_2PtCl_6 . H_2O$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	32.37	32.72	32.59 pCt.

Golddoppelsalz. Wird die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes der Base mit überschüssigem Goldchlorid und einigen Tropfen alkoholischer Salzsäure versetzt und dann vorsichtig Aether zugegeben, so krystallisiren wohlausgebildete, glänzende, goldgelbe Rhomboëder, welche bei 140—144° schmelzen.

Das Salz ist in Wasser und Alkohol leicht löslich.

Die Verbindung zeigt einerlei, ob ein grosser oder geringer Ueberschuss von Goldchlorid angewendet wird, die Zusammensetzung: $(C_5H_{11}N.HCl)_2AuCl_3$.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Au	35.86	35.75	36.04 pCt.
N	4.91	—	5.13 »

Nitrosomethylpyrrolidin. Wird die concentrirte wässerige Lösung der Base mit Schwefelsäure angesäuert, mit überschüssigem Natriumnitrit versetzt und mit Aether ausgeschüttelt, so hinterlässt derselbe beim Verdunsten das Nitrosamin als schwach gelbes Oel, welches nach Entfernung von überschüssiger salpetriger Säure durch Schütteln mit festem Kali die Liebermann'sche Farbenreaction liefert und bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure in eine ätherlösliche Base übergeführt wird, welche Fehling'sche Lösung in der Wärme kräftig reducirt, also wohl das dem Nitrosamin entsprechende Hydrazin ist.

1-2-Dimethylpyrrolidinjodmethylat. Wird Methylpyrrolidin mit überschüssigem Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung einige Zeit am Rückflusskühler gekocht, dann der Methylalkohol abdestillirt und das zurückbleibende Oel mit Aether versetzt, so erstarrt dasselbe zu einer weissen Krystallmasse. Durch Aethylalkohol wird aus derselben das jodwasserstoffsaure Salz der methylirten Base ausgezogen, während das Jodmethylat zurückbleibt. Wir haben das Filtrat eingedampft, mit concentrirter Kalilauge zersetzt und die ölig ausgeschiedene, bei etwa 102° siedende Base durch erneutes Behandeln mit Jodmethyl ebenfalls in das Jodmethylat übergeführt. Dasselbe ist in Wasser und heissem Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem beim Erkalten in farblosen Spiessen.

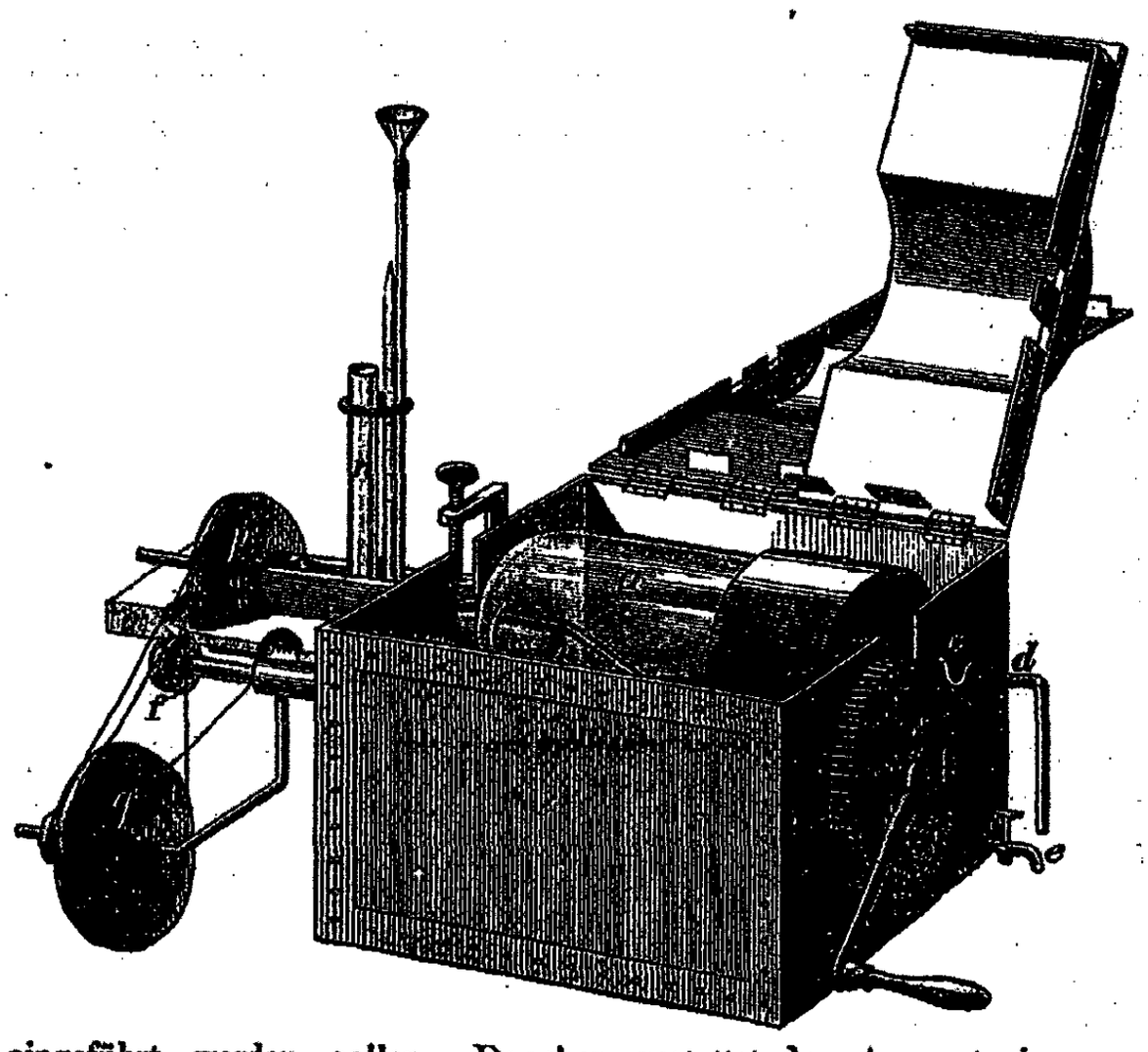
	Gefunden	Ber. für $C_6H_{13}N.CH_3J$
J	52.44	52.70 pCt.
N	5.99	5.81 »

357. Julius Tafel: Ein Schüttelapparat für das Laboratorium.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. Juli.)

Den im Nachstehenden beschriebenen Apparat habe ich mir ursprünglich für den besonderen Zweck der Reduction mit Natriumamalgam und Eisessig construirt, er wurde aber im Laufe der letzten Jahre im hiesigen Laboratorium zu den verschiedensten Operationen[1]) verwendet und bietet Vortheil in allen Fällen, bei welchen in eine Flüssigkeit (oder auch eine breiige Masse) unter fortwährendem Schütteln und gleichzeitigem Kühlen eine feste Substanz, eine Flüssigkeit oder ein Gas (einzeln oder neben einander) allmählich



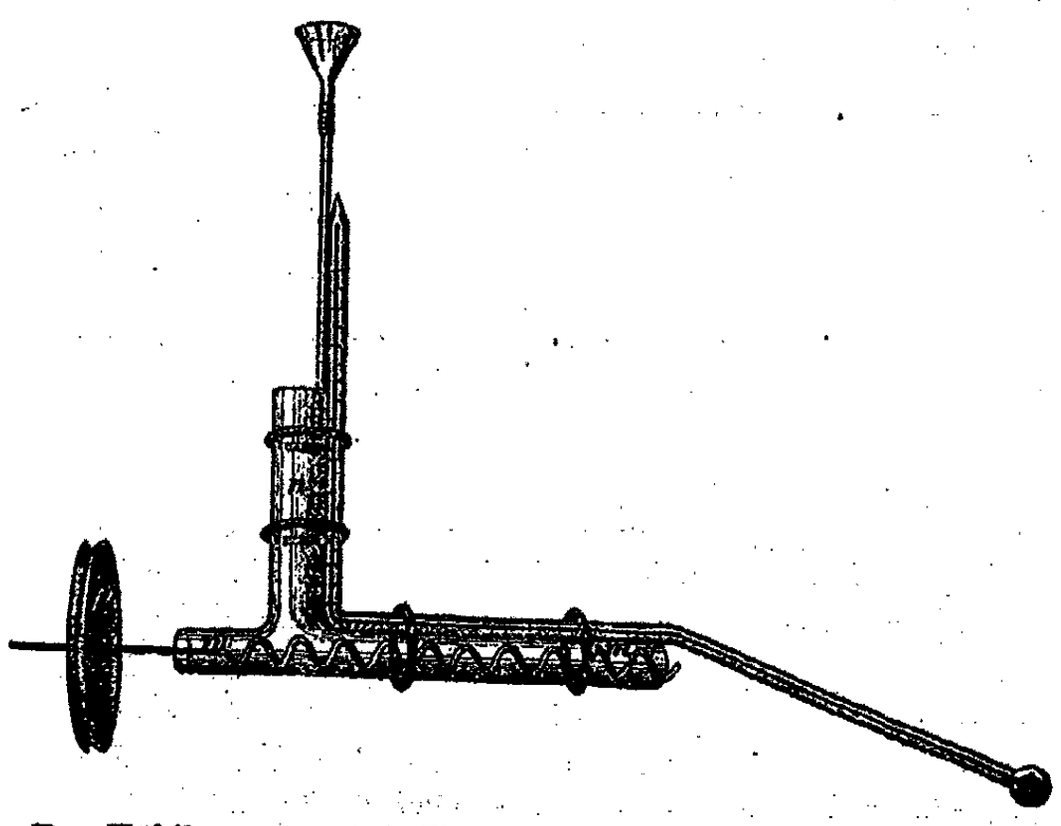
eingeführt werden sollen. Daneben gestattet der Apparat ein constantes Beobachten der Reactionsmasse, sowie von deren Temperatur.

Der Apparat besteht aus zwei völlig getrennten Theilen, dem eigentlichen Schüttel- und Kühlapparat und der Vorrichtung zum allmählichen Eintragen der Reagenzien.

Der Schüttelapparat. — Die zu schüttelnde Flüssigkeit (1—2 L) befindet sich in der möglichst gleichmässig geformten, offenen Glasflasche *a*

[1]) Vergl. z. B.: Diese Berichte XX, 1093.

von 5 bis 6 L Inhalt, welche horizontal um ihre Längeaxe drehbar ist, so zwar, dass ihr Hals in einer Holzführung läuft, während der Bodentheil in einer drehbaren, eisernen Hülse *b* steckt. Dieser Hülse wird mittelst Kurbel und einfacher Zahradübersetzung eine Drehung von etwa 3 Touren in der Sekunde ertheilt. Die Flasche sammt der Hülse und dem auf der Axe der letzteren sitzenden, kleinen Zahnrädchen sind in einen eisernen, lackirten Kühlkasten so eingelassen, dass sie nach Lösen der Flügelschraube *c* und Aufklappen des durch diese gehaltenen Lagerdeckels leicht herausgehoben werden können. Die Flasche hat in der Hülse einige Millimeter Spielraum, welcher durch Papierlagen ausgefüllt wird. Diese genügen vollkommen, der Flasche die Drehung der Hülse aufzuzwingen und gestatten dennoch leicht, erstere aus der letzteren herauszuziehen und so vollkommen frei zu legen.



Der Kühlkasten enthält Wasser, Eis oder Kältemischung und zwar nur soviel, dass die Flasche 2 bis 3 cm tief eintaucht. Die Kühlung ist trotzdem eine sehr wirksame, weil ein Theil des Kühlwassers stets von der rotirenden Flasche mitgerissen wird. Dasselbe gilt für die Flüssigkeit in der Flasche, nur dass diese, wenn nicht zu rasch gedreht wird, die Rotation nicht bis zum Ende mitmacht, sondern vorher in die unten gebliebene Füssigkeit zurückfällt. Letzterem Umstand schreibe ich hauptsächlich die überraschend günstige Schüttelwirkung des Apparates zu[1]).

---

[1]) Ein Herausspritzen der Reactionsflüssigkeit durch den offenen Flaschenhals oder auch nur in denselben findet selbst bei rascher Drehung niemals statt.

Um ein Verspritzen des Kühlwassers, sowie eine Benetzung der Lager thunlichst zu vermeiden, werden die Einschnitte im Kasten nach dem Einlegen der Flasche mittelst Blechschiebern geschlossen. Demselben Zwecke dient der zweitheilige Deckel des Kühlkastens, dessen eine Hälfte während der Operation stets geschlossen bleibt, weil die Hülse mit ihren Nieten das Wasser kräftig wegschleudert; der andere, über der freien Hälfte der Flasche befindliche Deckel kann dagegen auch während des Schüttelns behufs Beobachtung geöffnet werden. Der offene Abfluss *d* verhindert, dass das Kühlwasser bei eventuellem Einwerfen von Eis oder Nachfüllen warmen Wassers in die Höhe der Lager steigt. Der Hahn *e* endlich gestattet ein bequemes Entleeren des Kastens.

Die mit der Kurbel und dem grösseren Zahnrade fest verbundene Achse läuft, innerhalb einer Röhre, durch den Kühlkasten durch und trägt am anderen Ende eine kleine Holzrolle *f*, welche dazu dient, die Bewegung der Achse auf die

Vorrichtung zum Eintragen pulverförmiger Körper[1]) überzuleiten. Diese besteht im Wesentlichen aus einer T-Röhre von Glas, in deren einem engeren, horizontalen Schenkel *m* (lichte Weite etwa 12 mm) eine korkzieherartig gewundene Spirale rotirt, welche das in den weiteren, verticalen Schenkel *n* eingefüllte Pulver ergreift und langsam nach vorne schiebt. Dieser Apparat wird in ein Holzgestell *o* eingeklemmt, welches auch die Lager für die Achse der Spirale trägt. Das Gestell selbst wird mittelst einer starken Klammer auf einem mit dem Kühlkasten fest verbundenen eisernen Tischchen befestigt, so zwar, dass der horizontale Schenkel *m* des T-Rohres mit seinem vorderen Theile durch den Hals der Flasche hineinragt. Die Achse der Spirale trägt eine grosse Holzrolle *p*, welche durch Schnurlauf direct oder, soll eine langsamere Drehung der Spirale erzielt werden, durch eine Doppelrolle *q* mit dem auf der Kurbelachse sitzenden Röllchen *f* verbunden ist. An dem T-Rohr sind durch Gummiringe ein Thermometer, sowie eine Trichterröhre für Flüssigkeiten und eventuell eine Gasleitungsröhre befestigt.

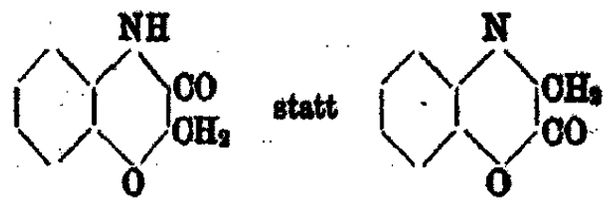
Bei der Construction des beschriebenen Apparates hat mich Hr. Ingenieur **Robert Haas** in Nürnberg in zuvorkommendster Weise unterstützt, wofür ich demselben zu lebhaftem Danke verpflichtet bin. Die Ausführung solcher Apparate übernimmt die Firma **Josef Ostler**, Metallwaarenfabrik, Würzburg.

---

[1]) Z. B. Zinkstaub oder Natriumamalgam. Letzteres muss genau $2^1/_2$-procentig sein, weil es sich dann leicht pulvern und durch ein Porzellansieb schlagen lässt, so dass nicht über erbsengrosse Stücke erhalten werden.

Berichtigung:

Jahrg. XXII, No. 10, S. 1717, Z. 2 v. u. muss die Formel lauten:



Nächste Sitzung: Montag, 22. Juli 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 22. Juli 1889.

Vorsitzender: Hr. J. Wislicenus, Präsident.

Der Präsident übernimmt den Vorsitz mit Worten herzlichen Dankes für die ihm durch die Wahl zum obersten Beamten für gegenwärtiges Jahr von der Deutschen chemischen Gesellschaft erwiesene hohe Ehre und Auszeichnung. Als er an der Vorstandssitzung vom 20. Januar theilnahm, hatte er die Absicht ausgesprochen, auch bei den wissenschaftlichen Zusammenkünften wiederholt zu erscheinen. Er hatte gehofft, so den Berliner Freunden und Fachgenossen näher zu treten und den Pflichten des Amtes möglichst gerecht zu werden. Schwere Krankheit und der Tod eines geliebten Sohnes im Beginn der Osterferien sowie eigenes mehrwöchiges Kranksein im gegenwärtigen Sommersemester haben die Ausführung dieses Planes unmöglich gemacht, so dass er erst diese letzte Sitzung vor der grossen Ferienpause benutzen konnte, um seiner herzlichen Anhänglichkeit, Hochachtung und seinem Danke persönlichen und mündlichen Ausdruck zu geben.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstandssitzung vom 16. Juli 1889.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Roche, Auguste, Lyon;
Ligowski, Frederic August,
Marks, Harry Raphael,
Weil, Charles,
Markley, William Howard,
} Cincinnati, Ohio, U. S. A.;
Sieder, Ludwig,
Ulrici, Theodor,
} Erlangen;
Zübelen, Joseph, Basel;
Woodgate, J., Clausthal (Harz).

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Ankeremit, H. J.,
Barbezat, Ch.,
Robertson, S.,
Rusterholz, A.,
Ehrlich, S.,
} Chem. Laboratorium des Polytechnikums zu Zürich (durch G. Lunge und R. Paganini);

Weil, Dr. Alb., Karlsplatz 38,
Schoeller, Max,
} Freiburg i. B. (durch K. Willgerodt und K. Elbs);

Gunning, Prof. J. W., Plantage Prinsegracht, Amsterdam (durch J. H. van't Hoff und L. Th. Reicher).

Bruns, Dr. W., Apotheker, Trift 54, Celle (durch H. Müller und O. Manasse);

Abbott, John W., Kleperweg 2, Göttingen (durch Edw. Gudeman und M. Dittrich).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 33. Lfrg. (Milch—Naphtalingruppe.) Breslau 1889.

180. Die Farbenindustrie, Vierteljahrsschrift über die Leistungen auf dem Gebiete des Steinkohlentheers, der Chemie der aromatischen Verbindungen der künstlichen Farbstoffe, der Färberei, Bleicherei, des Zeugdrucks und der Appretur. Hrgb. von E. Börnstein. I. Heft (Oct.—Decbr. 1888). Berlin 1889.

618. Reissert, Arnold. Das Chinolin und seine Derivate. Braunschweig 1889.

619. Nietzki, R. Chemie der organischen Farbstoffe. Berlin 1889.

620. Heumann, K. Die Anilinfarben und ihre Fabrikation. I. Theil. Triphenylmethanfarbstoffe. Braunschweig 1888.

621. Weitz, Max. Geschichte der Chemie in synchronistischer Darstellung. Berlin 1889.

Der Vorsitzende: J. Wislicenus. — Der Schriftführer: A. Pinner.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 16. Juli 1889.

Anwesend die Herren: A. W. Hofmann, S. Gabriel, H. Landolt, C. Liebermann, A. Pinner, Eug. Sell, Ferd. Tiemann, H. Wichelhaus, O. N. Witt.

Der Vorstand beschliesst behufs Erlangung der Rechte einer juristischen Person für die Deutsche chemische Gesellschaft bei der diesjährigen ordentlichen General-Versammlung zu beantragen, an Stelle der bisherigen Satzungen das in der heutigen Sitzung endgültig redigirte neue Statut treten zu lassen.

Der Vorstand beauftragt das Secretariat, diesen Antrag ebenso wie den Entwurf des neuen Statuts in Gemässheit von § 24 Abs. 2 rechtzeitig zur Kenntniss der ordentlichen Mitglieder zu bringen.

Der Vorsitzende:	Der Schriftführer:
A. W. Hofmann.	Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

358. M. Nathansohn und P. Müller: Ueber Derivate und Reactionen des Tetramethyldiamidobenzophenons.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Das Tetramethyldiamidobenzophenon wurde zuerst 1876 von Michler[1]) durch Einleiten von Chlorkohlenoxyd in Dimethylanilin dargestellt:

$$CO Cl_2 + 2 C_6 H_5 N(CH_3)_2 = CO[C_6 H_4 N(CH_3)_2]_2 + 2 HCl.$$

Einige Jahre später begann der neue Körper bereits eine bedeutende Rolle zu spielen, indem er von der Badischen Anilin- und Sodafabrik fabrikmässig dargestellt und zur Erzeugung verschiedener Farbstoffe verwendet wurde. Es war daher von grossem Interesse, in das Studium dieses Körpers näher einzugehen.

[1]) Diese Berichte IX, 716.

Münchmeyer[1]) hatte das Verhalten des Hydroxylamins und Phenylhydrazins zum Tetramethyldiamidobenzophenon untersucht; doch erhielt er nur das Oxim dieses Ketons, während Ziegler[2]) auch das Phenylhydrazon hat darstellen können.

Fehrmann[3]) beschäftigte sich mit dem aus dem Tetramethyldiamidobenzophenon nach D. R. P. 29060 erhaltenen Auramin, das sich beim Erhitzen eines innigen Gemenges gleicher Theile Tetramethyldiamidobenzophenon, Salmiak und Chlorzink bildet:
$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CO + NH_4Cl = [(CH_3)_2NC_6H_4]_2C = NH.HCl + H_2O$,
und gelangte durch seine Arbeiten zu auch von Graebe[4]) erhaltenen Resultaten.

Romburgh[5]) stellte durch Kochen des Ketons mit Salpetersäure Tetranitrodimethyldinitroamidobenzophenon dar:

$$[(NO_2 . CH_3)NC_6H_2(NO_2)_2]_2CO,$$

welcher Körper von Baither durch Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auch auf das Tetramethyldiamidothiobenzophenon erhalten wurde.

Da über andere Derivate und Reactionsverhältnisse des Tetramethyldiamidobenzophenons noch nichts Einlässlicheres bekannt geworden war, so haben wir auf Veranlassung des Hrn. Prof. Merz die wünschenswerthe einlässlichere Untersuchung übernommen und theilen nun unsere Ergebnisse mit[6]).

Tetramethyldiamidobenzophenon, $CO[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$.

Das aus der chemischen Industrie bezogene Präparat bildete eine aus blaugrünen Blättchen bestehende Masse. Nach dem Krystallisiren aus verdünntem Alkohol und Umkrystallisiren besassen die Blättchen, wie Graebe angiebt, eine weisse Farbe mit ganz schwachem Gelbstich. Schmelzpunkt 172—173°.

Die basischen Eigenschaften des Ketons hat Fehrmann durch die Darstellung einiger Salze genugsam charakterisirt, weshalb wir andere Reactionsverhältnisse dieses Körpers, zunächst sein Verhalten zu Benzoylchlorid, untersuchten.

---

[1]) Diese Berichte XX, 510.
[2]) Diese Berichte XX, 1111.
[3]) Diese Berichte XX, 2344.
[4]) Moniteur scientifique, Mai 1887. Diese Berichte XX, 3262.
[5]) Diese Berichte XX, Ref. 692.
[6]) Diese Untersuchung datirt ziemlich lange zurück; sie konnte nach Schluss des Sommersemesters 1888 nicht, wie unsere Absicht war, wieder aufgenommen und vollständig zu Ende geführt werden.

Dibenzoyldimethyldiamidobenzophenon [1]), $CO[C_6H_4N(CH_3 . C_7H_5O)]_2$.

Ungefähr gleiche Theile Tetramethyldiamidobenzophenon und Benzoylchlorid wurden in einem Kolben im Oelbade auf 190° erhitzt. Das anfangs blaue, dann grün gewordene Gemisch nahm bei 190° schliesslich eine dunkelrothe Farbe an. Es entwich reichlich ein entzündliches, mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas (Chlormethyl). Nach circa drei Stunden trat ruhiger Fluss ein. Die beim Erkalten glasartig erstarrte, rothe Masse wurde gepulvert, mit Sodalösung extrahirt (Beseitigung von etwas Benzoylchlorid), gewaschen und die rückständige, schwach braun gefärbte Substanz in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirten kleine, hellbraune Blättchen. Entfärbungsversuche mit Thierkohle in weingeistiger Lösung misslangen, weshalb der Körper ohne Weiteres mehrmals aus Weingeist umkrystallisirt und so in lichtbräunlichen Blättchen vom constanten Schmelzpunkt 102° erhalten wurde.

Analyse des bei 100° getrockneten Präparates:

	Ber. für $C_{29}H_{24}N_2O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	77.67	77.98 pCt.
Wasserstoff	5.36	5.56 »

Ein zweiter, mit stark überschüssigem Benzoylchlorid, sonst wie oben ausgeführter Versuch brachte genau dieselbe Substanz.

Die Dibenzoylverbindung löst sich ein wenig in kaltem, leicht in heissem Alkohol. In heissem Benzol ist sie schwer löslich, in Aether und Wasser fast ganz unlöslich.

Ihre Verseifung hat nicht gelingen wollen. Säuren und Laugen wirkten bei Wasserbadtemperatur auf die Verbindung nicht ein, und beim Erhitzen im Rohr auf 150—200° entstand ein dunkler, harziger Körper.

Wir bemühten uns, auch das diacetylirte Dimethyldiamidobenzophenon zu erhalten. Variirte Versuche mit dem Tetramethyldiamido-

---

[1]) Es war zu muthmaassen, dass das Tetramethyldiamidobenzophenon und Chlorbenzoyl in ähnlicher Weise auf einander einwirken würden, wie letzteres und das Dimethylanilin, also unter Austritt von Methylgruppen als Chlormethyl in Tausch gegen Benzoylradicale. Michler giebt zwar an (diese Berichte IX, 1901), dass er beim Erwärmen des Dimethylanilins mit Chlorbenzoyl ein am aromatischen Kern dibenzoylirtes Dimethylanilin erhalten habe. Hess (diese Berichte XVIII, 685) aber beobachtete unter gleichen Umständen die Entwicklung von Chlormethyl und Bildung nur allein des Methylbenzanilids. Wir haben die Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Dimethylanilin gleichfalls untersucht, und es stimmen unsere Resultate mit denen von Hess durchaus überein.

keton und mit der berechneten Menge, sowie mit überschüssigem Chloracetyl liessen durch das Entweichen von Chlormethyl wohl eine Einwirkung erkennen, aber das Hauptproduct der Reaction bildete eine dunkle, schwer krystallisirende Substanz, deren genügende Reinigung nicht gelungen ist.

Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzophenons, $CO[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$.

Das Tetramethyldiamidobenzophenon wurde mit stark überschüssigem Jodmethyl und Holzgeist vier Stunden auf 110—120° erhitzt. Rohrinhalt eine braune Flüssigkeit. Da hoher Druck vorhanden war, so ist das Rohr in einer Kältemischung zu öffnen.

In der Kältemischung hatten sich übrigens reichlich hellbraune und gelbe Blättchen ausgeschieden, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol übereinstimmend immer heller wurden und sich schliesslich als eine gleichartige, lichtgelbliche Substanz vom constanten Schmelzpunkte 105° erwiesen. Krystalle derselben Art lieferte auch die Mutterlauge von der Krystallisation in der Kältemischung.

Die Analyse der bei 90° getrockneten Verbindung stimmte auf das zu erwartende Jodmethylat: $C_{19}H_{26}J_2N_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	41.30	41.14 pCt.
Wasserstoff	4.71	5.00 »

Das Jodmethylat ist in kaltem Alkohol und Wasser wenig, in den heissen Flüssigkeiten leicht löslich. In Benzol löst es sich spärlich und noch viel weniger in Aether.

Beim Erhitzen des Jodmethylats für sich auf 150° destillirt Jodmethyl über, und es hinterbleibt eine schwach braune, krystallinische Substanz, welche sich nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol als das Tetramethyldiamidobenzophenon erwies, indem die schönen, fast weissen Blättchen den Schmelzpunkt 172°, sowie überhaupt alle Eigenschaften dieses Körpers besassen.

Beim Digeriren einer wässerigen Lösung des Jodmethylats auf dem Wasserbade mit Silberoxyd bildete sich gelbes Jodsilber.

Das Filtrat davon enthielt jedenfalls folgende Ammoniumverbindung: $CO[C_6H_4N(CH_3)_3OH]_2$.

Auf dem Wasserbade hinterliess es eine hellbraune, krystallinische, an der Luft leicht zerfliessliche Substanz, welche aus wenigem warmem Alkohol in gelben Blättchen krystallisirte; allein schon beim Filtriren färbten sich diese rasch dunkel und nahmen schmierige Beschaffenheit an.

Das aus der salzsauren wässerigen, wie alkoholischen Lösung mit Platinchlorid gefällte braune, blätterig-krystallinische Doppelsalz veränderte sich sehr schnell beim Filtriren, unter tiefgehender Zersetzung. Auch die salzsaure Verbindung konnte nur als braune, zähe Substanz erhalten werden.

Reduction des Ketons mit Natriumamalgam.

Tetramethyldiamidobenzhydrol, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH.OH$.

W. Michler und Ch. Dupertuis haben die Einwirkung von nascirendem Wasserstoff auf das Keton untersucht und theilen mit [1]), dass die hierbei erhaltene Verbindung wahrscheinlich das entsprechende Benzhydrol sei, ohne jedoch eine Analyse auszuführen. Wir haben daher das Reductionsproduct wieder dargestellt und es etwas näher untersucht.

Tetramethyldiamidobenzophenon wurde in einer reichlichen Menge heissen Alkohols gelöst und auf dem Wasserbade langsam bis zum Ueberschuss mit 3 procentigem Natriumamalgam versetzt.

Die anfangs dunkelgelbe, nach und nach hellgelb gewordene Lösung ist abdestillirt und der gelbe, feste Rückstand mit Wasser gewaschen worden, wobei er sich beinahe vollständig entfärbte. Durch Krystallisation wie aus Aether so aus Benzol erhielten wir schön ausgebildete, farblose Prismen des triklinen Systems, welche übereinstimmend mit der Angabe Michler's bei 96° constant schmolzen.

Analysirt exsiccatortrockene Substanz.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Kohlenstoff	75.55	75.66 pCt.
Wasserstoff	8.15	8.16 »

Das Tetramethyldiamidobenzhydrol ist in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol und Aether leicht löslich. Die beiden ersten Lösungen sind von vornherein blau gefärbt, die andern Lösungen aber farblos. An der Luft verändert sich das Hydrol nur sehr wenig und verliert weder im Exsiccator noch beim Erhitzen auf 90° an Gewicht.

Hydrochlorat, $C_{17}H_{22}N_2O.HCl$.

Dargestellt durch Einleiten von trocknem Salzsäuregas in eine Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols in Aether. Es fiel nach kurzer Zeit aus — als ein schön weisser, flockiger Körper, der sich jedoch bald zu einem gelblichen Klumpen ballte. Wir haben ihn in Alkohol aufgenommen — und aus dieser Lösung von blauer Farbe kry-

[1]) Diese Berichte IX, 1899.

stallisirte das Hydrochlorat auf Zusatz von Aether und Petroläther in kleinen, feinen, radial gruppirten, farblosen Nadeln, welche im Exsiccator neben Paraffin getrocknet wurden.

Chlorbestimmung.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Chlor 11.58	11.66 pCt.

Das Hydrochlorat färbt sich an der Luft bald grün und zerfliesst dann unter Blaufärbung ganz. In Alkohol ist es sehr leicht löslich. Durch Wasser wird es in Hydrol und Säure zerlegt.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{22}N_2O)_2H_2PtCl_6$.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren alkoholischen Lösung des Tetramethyldiamidobenzhydrols sofort ab in mikroskopischen gelben Nädelchen. Sie färben sich an der Luft bald blau, wurden daher rasch abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, schliesslich im Vacuum getrocknet.

Platinbestimmung.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
Platin 20.66	20.51 pCt.

Das Platindoppelsalz färbt sich bei Luftzutritt in seinen Lösungen und auch im festen Zustande blau. In heissem Alkohol löst es sich reichlich.

Pikrat, $C_{17}H_{22}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Tetramethyldiamidobenzhydrol und Pikrinsäure wurden in ätherischer Lösung zusammengebracht. Sofort schied sich eine malachitgrüne, flockige Substanz aus, welche abfiltrirt, in warmem Alkohol gelöst und daraus mit Aether-Petroläther als ein schön dunkelgrüner, körnig-krystallinischer Körper gefällt wurde. Versuche, bessere Krystalle zu erhalten, hatten keinen Erfolg.

Analysenergebniss mit exsiccatortrockener Substanz:

	Berechnet	Gefunden
Base	54.11	54.52 pCt.
Pikrinsäure	45.89	46.10 »

Das Pikrat ist in heissem Alkohol reichlich, in Benzol schwer, in Aether nicht löslich. Durch Wasser wird es nicht verändert.

Da die Krystalle des Hydrols besonders schön ausgebildet waren, so hatte Hr. Dr. C. Schall die Freundlichkeit, Messungen an denselben vorzunehmen, wofür wir ihm auch hier unsern besten Dank sagen.

Krystallsystem: asymmetrisch.

$a : b : c = 1.1551 : 1 : 1.0209.$

$\alpha = 80^0\ 1'$; $\beta = 95^0\ 53\frac{1}{3}'$; $\gamma = 94^0\ 36\frac{1}{3}'$.

Beobachtete Formen:

$a = \infty \bar{P} \infty\ (100)$; $b = \infty \breve{P} \infty\ (010)$;

$c = 0P\ (001)$; $n = \infty \bar{P}'\frac{3}{2}\ (320)$; $n_1 = \infty\ '\bar{P}4\ (4\bar{1}0)$;

$r = \frac{2}{5}\ '\bar{P}' \infty\ (20\bar{5})$; $r_2 = \frac{3}{2}\ '\bar{P}' \infty\ (\bar{3}02)$; $o_1 = P'\ (111)$;

$o_2 = \frac{1}{5}\ \breve{P}'\frac{1}{4}\ (\bar{4}\bar{1}5)$; $o_6 = '\bar{P}4\ (4\bar{1}\bar{4})$.

Habitus: Entwickelung nach Querfläche und Verticale. Letzteres überwiegend bei den aus Benzollösung gebildeten Individuen. Die Pinakoïde stark glänzend, die Pyramiden matter, einige stets rauh und verschiedenen Grades gerundet. n als Aufwachsungsfläche stark entwickelt, vicinal mit On $[3\bar{P}'\frac{6}{5}\ (652)]$. Sämmtliche untersuchten Krystalle erwiesen sich schon durch die Form als Zwillinge und zeigten die glänzenden Querflächen. Physikalische Modificationen nicht beobachtet. Zwillingsbildung nach b, ferner Parallelverwachsung nach a. Drillinge und Vierlinge mit stark gekrümmten Endflächen.

Verhalten: Durch längeres Liegen Braunwerden ohne Verlust des Glanzes. Optische Untersuchung nur sehr unvollkommen ausführbar, da Durchsichtigkeit nicht besonders. Auch entsteht beim Erwärmen mit Canadabalsam in Spuren ein blauer Farbstoff.

	Beobachtet			Berechnet	
a : b	= (100) : (010)	= × 86° 20½′		—	
a : c	= (100) : (001)	= × 84 49		—	
b : c	= (010) : (001)	= × 99 35		—	
b : c_1	= (010) : (111)	= × 56 41		—	
a : o_1	= (100) : (111)	= × 51 31		—	
c : o_1	= (001) : (111)	= 56 0		56°	38′
a : n	= (100) : (320)	= 40 3		39	57½
o_1 : n	= (111) : (320)	= 36 44		36	24
$\underline{a}$: ($\underline{a}$)	= ($\bar{1}$00) : \|$\bar{1}$00|	= 7 22	(ausspringend)	7	19
a : (a)	= (100) : |100|	= 7 41	(einspringend)		
c : (c)	= (001) : |001|	= 19 10½	(ausspringend)	19	10
r_2 : (0_2)	= ($\bar{3}$02) : \|$\bar{4}\bar{1}$5|	= 20 51	(einspringend)	21	22¼
r : (0_6)	= (20$\bar{5}$) : |4$\bar{1}\bar{4}$|	= 25 5	»	26	9½
n : b	= (4$\bar{1}$0) : \|0$\bar{1}$0|	= 69 20		68	39½

Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzhydrols, $CH.OH[C_6H_4.N(CH_3)_3J]_2$.

Wie auf das Tetramethyldiamidobenzophenon, wirkt Jodmethyl auch auf das diesem zustehende Hydrol leicht ein. Wir erhitzten das Hydrol mit überschüssigem Holzgeist und Jodmethyl vier Stunden auf circa 120° C. Inhalt des Versuchsrohrs eine hellbraune Flüssigkeit, aus welcher beim Erkalten hellgelbe und hellgrüne, durchsichtige Blättchen krystallisirten. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wurden die einheitlich gewordenen und fast wasserhellen Blättchen im Exsiccator getrocknet, wobei sie eine schwach gelbe Farbe annahmen.

Elementaranalyse.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	II.	III.	
Kohlenstoff	41.15	40.27	40.22	—	pCt.
Wasserstoff	5.05	5.51	5.05	—	»
Jod	45.84	—	—	45.44	»

Das Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzhydrols ist in Wasser und Alkohol in der Kälte wenig, beim Erwärmen reichlich löslich und so zu sagen unlöslich in Benzol und Aether. Es schmilzt constant bei 195°, entwickelt gegen 240° Jodmethyl, wobei eine grün gefärbte Masse zurückbleibt, welche sich nicht krystallisiren liess.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4.N(CH_3)_2]_2$.

Wir haben das Keton mit seiner zehnfachen Gewichtsmenge Zinkstaub vermischt und in einem Glasrohr unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff über reinen Zinkstaub, welcher in längerer Schichte vorgelegt war und schwach glühte, abdestillirt. In der Vorlage sammelte sich ein gelbbraun gefärbtes, auch nach längerem Stehen nicht erstarrendes Oel. Dieses ist in Aether gelöst, von etwas anhängendem Wasser mittelst Aetzkali befreit, wieder gesondert, dann destillirt worden. Das Thermometer stieg rasch auf circa 385°, worauf bis 395° ein gelbbraunes Oel überging, während ein geringer, dunkler Rückstand hinterblieb.

Nach wiederholter fractionirter Destillation siedete das hellgelb gewordene Oel constant bei 390° und erstarrte beim Erkalten sehr bald zu Krystalltäfelchen. Diese krystallisirten aus warmem Alkohol in Blättchen, welche den Schmelzpunkt 90° des Tetramethyldiamidodiphenylmethans zeigten. Auch die übrigen Eigenschaften, so die Bildung von Chinon durch Oxydationsmittel und die Blaufärbung unter anderm durch Chloranil, stimmten auf obige Base, deren Gegenwart noch zum Ueberfluss durch eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung bestätigt wurde.

	Ber. für $C_{17}H_{22}N_2$	Gefunden
Kohlenstoff	80.31	79.68 pCt.
Wasserstoff	8.66	8.56 »

Tetramethyldiamidotetrabrombenzophenon, $CO[C_6H_2Br_2N(CH_3)_2]_2$.

Das Keton wurde in Eisessig gelöst und in der Kälte langsam mit Brom versetzt. Nach einiger Zeit entstand ein fester, gelber Niederschlag, welcher beim Erwärmen in Lösung ging. Auf Zugabe von mehr Brom bis zum starken Ueberschuss und bei Wasserbadtemperatur schied sich eine rothbraune, zähe Masse ab. Diese ist für sich in warmem Eisessig gelöst und mitsammt der Mutterlauge in viel Wasser gegossen worden.

Ausgefallen ein dichter, hellgelber Körper. Wir haben ihn vollständig ausgewaschen, getrocknet und durch Krystallisation aus warmem Alkohol in gelblichen, aus feinen Nadeln zusammengesetzten Wärzchen erhalten. Mehrfach umkrystallisirt, schmolz er constant bei 172°.

Untersucht ein bei 120° getrocknetes Präparat.

Die Analyse stimmte auf ein vierfach gebromtes Tetramethyldiamidobenzophenon: $CO[C_6H_2Br_2N(CH_3)_2]_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.	
Kohlenstoff	34.93	34.70	—	pCt.
Wasserstoff	2.74	2.81	—	»
Brom	54.79	—	54.98	»

Diese Tetrabromverbindung löst sich leicht in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether. Durch den Eintritt der vier Bromatome sind die basischen Eigenschaften des Diamidoketons vollständig verschwunden.

Tetramethyldiamidonitrobenzophenon, $CO<^{C_6H_3.NO_2.N(CH_3)_2}_{C_6H_4N(CH_3)_2}$.

Zur bräunlichen Lösung des Ketons in nicht zu viel concentrirter Schwefelsäure wurde in kleinen Portionen die gleichmoleculare Menge Salpeter gesetzt. Nur unbedeutende Temperaturerhöhung und kein Farbenwechsel. Wir erwärmten ein paar Stunden gelinde auf dem Wasserbade, behufs sicherer Durchführung der Nitrirung, und gossen schliesslich die vollständig erkaltete Lösung in überschüssiges, ammoniakhaltiges Wasser. Es präcipitirten eigelbe Flocken. Mit reinem Wasser bleibt die Fällung unvollständig.

Der ausgewaschene und getrocknete Niederschlag krystallisirte aus warmem Alkohol in feinen hellgelben, stark glänzenden Nädel-

chen vom constanten Schmelzpunkt 144°. Den gleichen Schmelzpunkt besassen die Krystalle auch der Mutterlaugen.

Elementaranalyse der bei 100° C. getrockneten Substanz:

	Ber. für $C_{17}H_{19}N_3O_3$	Gefunden
Kohlenstoff	65.17	65.35 pCt.
Wasserstoff	6.07	6.30 »

Das Tetramethyldiamidonitrobenzophenon ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich, schwer löslich in den kalten Lösungsmitteln und in Aether.

Durch Reduction der Nitrodiamidoverbindung erhielten wir das:

Tetramethyltriamidobenzophenon, $CO<\begin{matrix}C_6H_3 . NH_2 . N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}$

Die gelbrothe Lösung des Tetramethyldiamidonitrobenzophenons in concentrirter Salzsäure wurde mit der berechneten Zinnsalzmenge versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Auch nach etlichen Stunden hatte sich die Lösung keineswegs entfärbt, sondern war dunkler, rothbraun geworden.

Wir haben die meiste freie Säure mit Lauge abgestumpft, das Zinn als Schwefelmetall gefällt und zum Filtrat, nach Verjagung des überschüssigen Schwefelwasserstoffes, Ammoniak gesetzt. Durch diesee entstand ein gelbbrauner, mitunter nur ein hellgelber Niederschlag, der beim Abfiltriren zusammenbackte und harzartige Beschaffenheit annahm. Krystallisationsversuche waren erfolglos. Noch am besten wird das Pikrat obiger Substanz dargestellt, aus warmem Weingeist krystallisirt und dann mit Ammoniak zerlegt. Die so erhaltene Base bildet ein gelbes Pulver mit einem Stich ins Braune.

Analysirt schwefelsäuretrockenes Präparat.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.08	72.19 pCt.
Wasserstoff	7.42	7.58 »

Das Tetramethyltriamidobenzophenon schmilzt bei 82°. Es löst sich in Alkohol und Benzol bei Siedehitze leicht, in der Kälte spärlich und so gut wie nicht in Aether.

Pikrat, $C_{17}H_{21}N_3O . C_6H_2(NO_3)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen des Tetramethyltriamidobenzophenons und von Pikrinsäure liefern sogleich einen hellgelben krystallinischen Niederschlag, der mit Alkohol gewaschen und, exsiccatortrocken, auf den Base- und Säuregehalt untersucht wurde.

	Berechnet	Gefunden
Base	55.28	55.15 pCt.
Pikrinsäure	44.72	44.52 »

In Benzol und Aether ist das Pikrat fast unlöslich, dagegen reichlich löslich in heissem Alkohol, aus dem es in mikroskopischen Blättchen krystallisirt.

Platindoppelsalz, $(C_{17}H_{21}N_3)_2H_2PtCl_6$.

Dargestellt durch Zusatz einer alkoholischen Lösung von Platinchlorid zu einer ebensolchen und salzsäurehaltigen Lösung des Tetramethyltriamidobenzophenons. Sofort bildete sich eine hellrothe, krystallinische Fällung, welche abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen, dann über Schwefelsäure getrocknet wurde.

Platinbestimmung.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	19.89	20.35 pCt.

In warmem Alkohol ist das Platindoppelsalz reichlich löslich, schwer in Benzol, unlöslich in Wasser und Aether.

Condensationsproducte des Tetramethyldiamidobenzhydrols.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan, $[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2CH.C_6H_4.NH_2$.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik liess sich zur Darstellung farbstofffliefernder Körper nachfolgendes Verfahren patentiren (D. R.-P. 27032), welches auf der Condensation namentlich des Tetramethyldiamidobenzhydrols mit aromatischen Basen an deren Kern unter Austritt von Wasser beruht:

»Zwei Gewichtstheile Hydrol werden in 1.2 Gewichtstheilen Salzsäure vom spec. Gewicht 1.18 und 10 Gewichtstheilen Wasser gelöst, dann z. B. mit 1 Gewichtstheil salzsaurem Anilin versetzt. Bei Wasserbadtemperatur ist die Condensation in 4—5 Stunden vollendet. Die Lösung wird alkalisch gemacht, mit Wasserdämpfen das unveränderte Anilin abdestillirt und die Leukobase direkt mit Benzol gereinigt.«

Wir haben uns diese Leukobase behufs näherer Untersuchung gemäss obiger Vorschrift dargestellt. Die blaue salzsaure Lösung des Hydrols färbte sich nach dem Versetzen mit salzsaurem Anilin dunkelgrün und schliesslich beim Erwärmen dunkelbraun. Die durch Natronlauge klumpig abgeschiedene hellgelbe Base bildete, nach der Verjagung des überschüssigen Anilins mit Wasserdampf, ein ganz lichtgelbes Oel und erstarrte beim Erkalten zu einer glasigen, fast weissen Masse. Diese wurde sodann fein zerrieben, gut ausgewaschen, getrocknet und schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem warmem Alkohol in kleinen, fast weissen Nadeln erhalten, welche bei

65° constant schmolzen. Sie lösten sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, nicht in Wasser.

Die Elementaranalyse der exsiccatortrockenen Verbindung stimmte auf die vorausgesetzte Formel $C_{23}H_{27}N_3$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	80.00	80.27 pCt.
Wasserstoff	7.82	7.96 »

Das Tetramethyltriamidotriphenylmethan zeigt stark basische Eigenschaften.

Hydrochlorat, $C_{23}H_{27}N_3 . 2HCl$.

Wurde aus einer eisgekühlten ätherischen Lösung des Tetramethyltriamidotriphenylmethans durch trockenen Chlorwasserstoff als ein gelbgrüner, krystallinischer Niederschlag erhalten. Erwies sich reichlich löslich in heissem Alkohol, wenig löslich in Aether, nicht löslich in Benzol.

Untersucht über Aetzkalk getrocknetes Präparat. Auch das Gewicht der mit Ammoniak frei gemachten, bei 60° getrockneten Base ist bestimmt worden.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Base	82.54	82.29 pCt.
Chlorwasserstoff	17.46	17.45 »

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{27}N_3 . H_2PtCl_6$.

Dieses Doppelsalz schied sich beim Vermischen alkoholischer, salzsaurer Lösungen des Tetramethyltriamidotriphenylmethans und von Platinchlorid in hellgelben Flocken aus. Sie lösten sich in Wasser so gut wie nicht, in Alkohol wenig.

Exsiccatortrockne Substanz.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	25.79	25.30 pCt.

Pikrat, $C_{23}H_{27}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dargestellt durch Zusammengiessen alkoholischer Lösungen des Tetramethyltriamidotriphenylmethans und der Pikrinsäure. Der sofort ausgefallene, hellgrüne, flockige Niederschlag wurde mit Alkohol gewaschen und über Schwefelsäure neben Paraffin getrocknet.

Analysenergebniss.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Base	60.11	60.32 pCt.
Pikrinsäure	39.89	39.61 »

Das Pikrat ist in heissem Alkohol reichlich löslich, so zu sagen unlöslich in Benzol und Aether.

Benzoylverbindung, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH \cdot C_6H_4 \cdot NH \cdot C_7H_5O$.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan wurde mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 150° erhitzt. Die zuerst dunkelgrün gewordene Mischung ging schliesslich (bei vollständiger Schmelzung) in Blau über; sie bildete nun eine zähflüssige Masse. Wir haben diese, behufs Wegschaffung der Benzoësäure und des überschüssigen Anhydrids, mit warmer Sodalösung extrahirt und mit Wasser gewaschen. Der dunkelblaue, noch zähe Rückstand wurde (über Schwefelsäure aufbewahrt) in einigen Tagen förmlich brüchig und er krystallisirte nun aus verdünntem, warmem Alkohol in kleinen, feinen, hellblauen Blättchen, welche sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren nahezu entfärben liessen, und dann bei 128° constant schmolzen.

Exsiccatortrockene Verbindung.

Ber. für $C_{30}H_{33}N_3O$		Gefunden
Kohlenstoff	80.00	79.62 pCt.
Wasserstoff	7.10	7.22 »

Die Benzoylverbindung ist in heissem Alkohol und Benzol leicht, in Aether schwer löslich und nicht löslich in Wasser.

Jodmethylat, $CH[C_6H_4N(CH_3)_3J]_3$.

Die Tetramethyltriamidobase wurde mit überschüssigem Methyljodid und Holzgeist vier Stunden auf 120° C. erhitzt. Rohrinhalt eine gleichmässige rothgelbe Flüssigkeit. Das Rohr ist, wegen vorhandenen hohen Drucks, in einer Kältemischung zu öffnen. Wir haben die rothgelbe Lösung eingeengt. Sie krystallisirte nach einiger Zeit in braunen, warzenförmig gruppirten Nadeln, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus warmem Weingeist noch immer braun gefärbte Nädelchen bildeten, übrigens bei 172° constant schmolzen.

Exsiccatortrockene Substanz.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	42.05	42.24 pCt.
Wasserstoff	5.01	5.60 »

Das Jodmethylat löst sich leicht in Alkohol, ebenso in heissem Wasser, fast gar nicht in Aether und Benzol. Beim stärkeren Erhitzen im Oelbad spaltet es Jodmethyl ab und hinterlässt eine dunkelgrüne, sehr zähe Masse, die sich nicht krystallisiren liess.

Zur Constitution des Tetramethyltriamidotriphenylmethans.

Das Jodmethylat des hier besprochenen Tetramethyltriamidotriphenylmethans ist mit dem wohlbekannten Jodmethylat des *p*-Leuk-

anilins, $CH[C_6H_4N(CH_3)_3J]_3$, zweifelsohne nur isomer. Wir haben beide Körper direct verglichen. Das Derivat des *p*-Leukanilins ist in Weingeist sehr viel weniger löslich als unsere Verbindung, schmilzt bei 185°, also um 13° höher wie diese, und spaltet zudem beim Erhitzen weit glatter und in grosser Menge Jodmethyl ab.

O. Fischer und Roser [1]) haben zudem nachgewiesen, dass sich das Benzhydrol mit dem Anilin und Dimethylanilin in einem zu dem Stickstoff dieser Basen orthogelegenen Ort condensirt, dass also *o*-Amido- und *o*-Dimethylamidotriphenylmethan entstehen, wonach vorhin beschriebenes Tetramethyltriamidotriphenylmethan (aus Tetramethyldiamidobenzhydrol und Anilin) eine Monoorthodiparaverbindung sein wird, im Sinne folgender Symbole:

$$CH : NH_2 : N(CH_3)_2 : N(CH_3)_2 = 1 : 2 : 4 : 4.$$

Victoriablau.

Die von H. Caro und C. Graebe [2]) ausgeführte Synthese des Aurins und Benzaurins aus Phenol und Oxyderivaten des Benzophenons unter Mitwirkung von Phosphorchlorür ist bekanntlich zur Darstellung auch von Farbstoffen der Rosanilinreihe verwerthet worden, indem an Stelle der Oxyderivate des Benzophenons dessen alkylirte Amidoabkömmlinge und an Stelle des Phenols secundäre und tertiäre Amine genommen wurden.

Die Gesellschaft der Bad. Anilin- und Sodafabrik führt in dem ihr ertheilten D. R.-P. 27789 folgende Körper an, deren sie sich zu diesem Zwecke bedient:

I. Benzophenonderivate.

1. Tetramethyldiamidobenzophenon.
2. Teträthyldiamidobenzophenon.
3. Dimethylamidobenzophenon und das Diäthylderivat des *p*-Amidobenzophenons.

II. Aromatische Amine.

1. Diphenylamin, Phenyl-α-naphtylamin, α-Dinaphtylamin.
2. Die tertiären Alkylderivate vom Anilin, Orthotoluidin, α-Naphtylamin, Orthoanisidin, Metaphenylendiamin und der vorstehend genannten secundären Amine.
3. Chinolin.

Durch Condensation von je einem Körper der Gruppen I und II unter Mitwirkung von Phosphorchlorür gelangte die Fabrik zu einer ganzen Anzahl von Farbstoffen, von denen noch keine Analysendaten bekannt geworden sind.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 241, 362.

[2]) Diese Berichte IX, 1390.

Wir haben daher einen industriell sehr werthvollen Farbkörper, das Victoriablau, zum Gegenstande unserer Untersuchung gemacht und theilen die erhaltenen Resultate mit.

Vom Victoriablau kommen namentlich zwei Sorten im Handel vor, welche mit B und IV R bezeichnet sind. Das Victoriablau B ist das Condensationsproduct vom Tetramethyldiamidobenzophenon mit α-Phenylnaphtylamin. Nach dem oben angegebenen Patente wurde dasselbe in folgender Weise dargestellt:

»10 Theile Tetramethyldiamidobenzophenon mit
9 » α-Phenylnaphtylamin gemischt,
7 » Phosphoroxychlorid zugesetzt.

Unter beständigem Umrühren lässt man die freiwillig eintretende Reaction sich grösstentheils beendigen, bis die halbflüssige Schmelze Neigung zum Erstarren zeigt. Dann erwärmt man allmählich und erhält die Temperatur schliesslich auf 110° während circa ¼ Stunde. Das nach dem Erkalten feste, metallglänzende Product wird zerkleinert, zunächst mit kaltem Wasser gewaschen und in etwa 1000 Theilen siedendem Wasser gelöst. Die nach dem Abschäumen und Absitzenlassen geklärte Lösung wird filtrirt und unter Zusatz von 1 Liter Salzsäure mit Kochsalz gefällt. Der Farbstoff kann durch Umlösen in Wasser vollends gereinigt werden«.

Das auf solche Weise erhaltene technische Product ist grosskörnig, metallglänzend und besitzt dieselben Eigenschaften wie ein von uns dargestelltes Präparat.

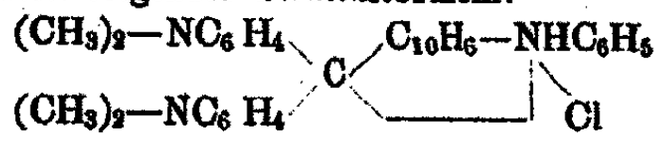
Wir krystallisirten dieses Präparat schliesslich aus Benzol-Alkohol um und erhielten es in kupfer- bis bronzeglänzenden Blättchen, welche, bei 110° getrocknet, zur Analyse verwendet wurden.

Das Analysenergebniss stimmte auf diese Formel: $C_{33}H_{32}N_3Cl$.

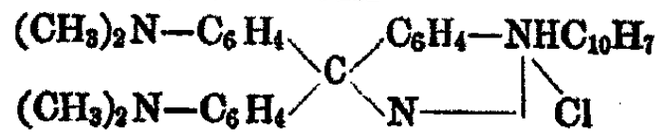
	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
Kohlenstoff	78.34	77.90	77.80	—	pCt.
Wasserstoff	6.33	6.72	6.80	—	»
Chlor	7.02	—	—	7.27	»

Das Victoriablau B ist in heissem Wasser und in Alkohol leicht löslich, weniger löst es sich in Benzol und sehr wenig in Aether.

Die obigen Analysenergebnisse entsprechen den aus der Darstellungsmethode für das Victoriablau B auf seine Zusammensetzung gezogenen Schlüssen und unterstützen die Annahme namentlich der einen oder andern folgender Structurformeln:



oder



Farbbase des Victoriablaus B,
$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2COH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$

Die Lösung des Blaus B in heissem Wasser wurde mit Natronlauge gefällt. Niederschlag, offenbar die Farbbase, ein schwarzer, pulveriger Körper. Krystallisationsversuche misslangen.

Die Base ist daher in Salzsäure aufgenommen, mit Ammoniak wieder abgeschieden, so von weniger dunkler Farbe, und nach mehrfacher Wiederholung dieses Verfahrens etwa ziegelroth erhalten worden. Sie erwies sich als in Alkohol und Benzol leicht löslich. Die anfangs nur röthliche alkoholische Lösung färbte sich beim Erhitzen blau.

Krystallisirte Base haben wir auch jetzt nicht darstellen können. Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Präparates, welches den constanten Schmelzpunkt 95° zeigte, bestätigte aber dennoch die zu erwartende Formel: $C_{33}H_{33}N_3O$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	81.32	81.50 pCt.
Wasserstoff	6.77	7.29 »

Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{31}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur weingeistigen Lösung vom Victoriablau in violetten Nädelchen ab.

Exsiccatortrockenes Doppelsalz.

	Berechnet	Gefunden
Platin	14.40	14.37 pCt.

Das Platindoppelsalz löst sich schwer in heissem, so gut wie nicht in kaltem Alkohol, in Aether und Benzol.

Pikrat, $C_{33}H_{31}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Wird zu einer Lösung der Farbbase oder auch des Victoriablaus in Alkohol eine gleiche Pikrinsäurelösung gesetzt, so entsteht sofort ein dunkelblauer, flockiger Niederschlag, welcher mit Alkohol und Aether gewaschen, dann bei 100° C. getrocknet wurde.

Base- und Pikrinsäurebestimmung.

	Berechnet auf 100 Theile Pikrat	Gefunden
Base	69.78	68.51 pCt.
Pikrinsäure	32.81	31.49 »

Leukobase des Victoriablaus B,
$[(CH_3)_2N \cdot C_6H_4]_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot NH \cdot C_6H_5$.

Die Hydrirung des Victoriablaus gelingt leicht. Wir setzten zu dessen Lösung in Salzsäure nach und nach Zinkstaub. Die anfangs rothbraune Flüssigkeit wurde allmählich hellblau und schliesslich, unter Ausscheidung eines braunen Körpers, hellbraun. Beim Erwärmen

ging Alles in Lösung. Diese wurde erkalten gelassen, dann mit Wasser und mit überschüssiger Natronlauge versetzt. Hierbei entstand ein reichlicher, hellblauer, flockiger Niederschlag. Krystallisationsversuche misslangen. Wir reinigten daher die Base unter intermediärer Bereitung ihres krystallinischen Pikrats und schieden sie aus diesem mit Ammoniak wieder ab.

Das so erhaltene lichtblaue, flockige Präparat schmolz bei 125°. Es löste sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol und leicht in Aether.

Exsiccatortrockene Leukobase.

	Berechnet für $C_{33}H_{33}N_3$	Gefunden
Kohlenstoff	84.07	83.68 pCt.
Wasserstoff	7.01	7.41 »

Pikrat, $C_{33}H_{33}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen der Leukobase und von Pikrinsäure geben sofort einen flockigen, grasgrünen Niederschlag. Dieser krystallisirte aus warmem Alkohol in *mattgrünen Blättchen*, welche mit Alkohol und Aether gewaschen und, exsiccatortrocken, analysirt wurden.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Base	67.29	67.42 pCt.
Pikrinsäure	32.71	32.50 »

Das Pikrat löst sich in heissem Alkohol und Benzol reichlich, in Aether nur schwer. An feuchter Luft färbt es sich dunkelgrün.

Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{33}N_3)_2H_2PtCl_4$.

In weingeistiger Lösung nach üblichem Verfahren dargestellt. Hellblauer, körnig-krystallinischer Niederschlag.

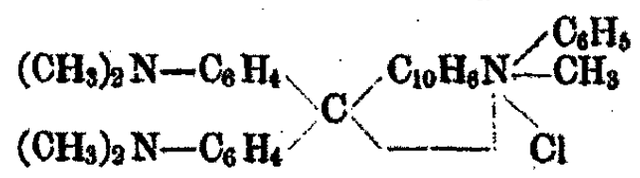
Schwefelsäuretrockene Verbindung.

	Berechnet	Gefunden
Platin	14.38	14.18 pCt.

Das Doppelsalz wird von heissem Alkohol in beträchtlicher Menge, von Benzol und Aether wenig gelöst.

Das im Handel mit IV R bezeichnete Victoriablau ist ein Condensationsproduct des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Methylphenyl-α-naphtylamin. Es wird in derselben Weise wie das Victoriablau B dargestellt und unterscheidet sich von diesem äusserlich nur durch einen etwas helleren Metallglanz. Zu unserer Untersuchung diente aus der Industrie bezogenes Präparat, welches durch Krystallisation aus einer Mischung von Weingeist und Benzol in kleinen, hell metallglänzenden Blättchen erhalten, hierauf über Schwefelsäure und Paraffin getrocknet wurde.

Die Analysenergebnisse sprechen für den Ausdruck $C_{34}H_{34}N_3Cl$, der im Sinne etwa folgender Structurformel gedeutet werden kann:



	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Kohlenstoff	78.54	78.44	—	pCt.,
Wasserstoff	6.55	6.84	—	»
Chlor	6.83	—	6.40	»

Die Löslichkeitsverhältnisse dieses Farbstoffes gleichen sehr denjenigen des Victoriablaus B. In heissem Wasser und Alkohol ist er leicht löslich, schwerer in Benzol und noch weniger in Aether.

Farbbase des Victoriablaus IV R, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2COH \cdot C_{10}H_6N(CH_3 \cdot C_6H_5)$.

Wir vermischten das in Wasser gelöste Blau IV R mit überschüssiger Soda. Sie erzeugte einen schwarzen, dichten, pulverigen Niederschlag, welcher bei wiederholter Aufnahme in Salzsäure und Fällen mit Soda immer heller, schliesslich ziegelroth und flockig wurde. Krystallisationsversuche aus Alkohol, Benzol und anderen Solventien misslangen. Daher ist der sehr sorgfältig ausgewaschene und über Schwefelsäure getrocknete Niederschlag direct analysirt worden.

	Ber. für $C_{34}H_{35}N_3O$	Gefunden
Kohlenstoff	81.44	81.31 pCt.
Wasserstoff	6.99	7.25 »

Die Farbbase schmilzt bei 77°. Sie löst sich schwer in Benzol, aber reichlich in Alkohol mit rother Farbe, welche bei längerem Erhitzen an der Luft in Blau übergeht.

Platindopppelsalz, $(C_{34}H_{34}N_3Cl)_2PtCl_4$.

Dargestellt mit Victoriablau IV R und Platinchlorid in alkoholischer Lösung. Krystallinischer, schön violetter Niederschlag. Löst sich wenig in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, schwer in Benzol und Aether.

Schwefelsäuretrockene Verbindung.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
Platin	14.11	14.32 pCt.

Pikrat, $C_{34}H_{33}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Vermischte alkoholische Lösungen der Farbbase und von Pikrinsäure scheiden dunkelviolettes bis dunkelblaues, feinnadligkrystalli-

nisches Pikrat aus. Dasselbe ist in kochendem Alkohol reichlich, in Aether und Benzol wenig löslich.

Base- und Pikrinsäuregehalt des bei 100° getrockneten Präparats:

	Berechnet	Gefunden
Base	70.03	68.30 pCt.
Pikrinsäure	32.16	31.15 »

Leukobase, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH \cdot C_{10}H_6 \cdot N(CH_3 \cdot C_6H_5)$.

Reductionsverfahren wie beim Victoriablau B. Die anfangs dunkelbraune Lösung des Blaus entfärbte sich (mit Zink und Salzsäure) mehr und mehr und wird beim Erwärmen schliesslich ganz hellbraun. Wir setzten zur erkalteten Flüssigkeit überschüssige Natronlauge. Reichlicher flockiger, hellblauer Niederschlag, welcher vollständig ausgewaschen wurde. Variirte Krystallisationsversuche blieben erfolglos.

Analysirt schwefelsäuretrockenes Präparat:

	Ber. für $C_{34}H_{35}N_3$	Gefunden
Kohlenstoff	84.12	83.68 pCt.
Wasserstoff	7.22	7.34 »

Die Leukobase IV R schmilzt bei 87°. Sie löst sich in Alkohol und Aether leicht, in Benzol, auch bei Siedhitze, nur spärlich.

Pikrat, $C_{34}H_{35}N_3 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dargestellt in alkoholischer Lösung. Niederschlag aus saftgrünen Flocken. Sind reichlich löslich in heissem Alkohol und Benzol, spärlich löslich in Aether. Krystallisirte Verbindung unerhältlich.

Base- und Säuregehalt des exsiccatortrockenen Präparats:

	Berechnet	Gefunden
Base	67.93	68.20 pCt.
Pikrinsäure	32.07	32.40 »

Platindoppelsalz, $(C_{34}H_{35}N_3)_2H_2PtCl_4$.

Beim Vermischen alkoholischer, salzsäurehaltiger Lösungen der Leukobase und von Platinchlorid schlägt sich sofort ein hellblauer, körnig-krystallinischer Körper nieder. Er ist in Alkohol und Aether auch in der Wärme nur ziemlich schwer löslich.

Exsiccatortrockene Verbindung:

	Berechnet	Gefunden
Platin	14.09	14.13 pCt.

Zum Schluss erwähnen wir der Spaltungsverhältnisse des Victoriablaus B unter dem Einfluss verschiedener Reagentien. Leider allerdings lassen die bisher gemachten Erfahrungen nicht ersehen, worauf am meisten ankommt: die Art und Weise, wie das centrale Kohlenstoffatom im Molekül des Blaus B mit dem Molekularrest des

Phenyl-*a*-naphtylamins zusammenhängt, ob durch Bindung an dessen Phenyl- oder an dessen Naphtylgruppe.

Zunächst die

Spaltung mit Salzsäure.

Victoriablau B wurde mit concentrirter Salzsäure 6 Stunden auf 230—250° erhitzt. Der Rohrinhalt bestand aus einer dunkelbraunen Flüssigkeit und einiger schwarzer, harziger Substanz. Beim Oeffnen des Rohrs entwich sehr viel mit bläulichgrüner Flamme brennbares Gas (Chlormethyl). Die dunkelbraune Flüssigkeit wurde mit Wasser verdünnt und mit Natronlauge versetzt. Sofort entstand ein hellgrauer, flockiger, beim Umschütteln dichter werdender Niederschlag. Wir behandelten ihn mit Wasserdampf, wobei ein helles Oel, in der Hauptsache Dimethylanilin (Siedepunkt 192°, charakt. Geruch, Anilinviolettreaction mit Jod nach Weber, diese Berichte X, 765), überging. Der unflüchtige geschmolzene Rückstand im Kolben erstarrte beim Erkalten zu spröden Knollen. Sie sind zerrieben und mit Wasser bis zum Aufhören jeder alkalischen Reaction gewaschen worden. Dieser Körper war in Alkohol, Benzol und Aether nur sehr wenig, aber in heissem Cumol reichlich löslich. Zur Cumollösung gesetzter Petroläther fällte hellgelbe Flocken, welche abfiltrirt, mit Petroläther gewaschen und durch wiederholte Lösung und Fällung von noch hellerer Farbe erhalten wurden. Der gut ausgewaschene Niederschlag ist schliesslich im Vacuum getrocknet worden. So lichtgelb erhalten, färbte er sich an der Luft bald schwach rosenroth.

Seine Analyse ergab auf die Formel $C_{23}H_{18}N_2O$ wenigstens angenähert stimmende Werthe. Genaue Uebereinstimmung liess sich übrigens kaum erwarten, da das Präparat nicht krystallisirte und auch keineswegs luftbeständig war.

	Berechnet für $C_{23}H_{18}N_2O$	Gefunden	
Kohlenstoff	81.66	82.46	— pCt.
Wasserstoff	5.33	5.88	— »
Stickstoff	8.28	—	7.98 »

Nach obiger Formel zu schliessen, scheint ein Keton entstanden zu sein, welchem entweder die sub a) oder sub b) verzeichnete Structurformel zukommen muss:

a) $C_{10}H_5 . NH . C_6H_5$ — CO — $C_6H_4 . NH_2$

b) $C_6H_4 . NH . C_{10}H_7$ — CO — $C_6H_4 . NH_2$

Das Keton, $C_{23}H_{18}N_2O$, schmilzt bei 92° Seine Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Aether ist fast Null; nicht unerheblich löst es sich bei Siedhitze in Toluol und besonders in Cumol.

Condensationsversuche mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin ergaben zwar eine Reaction, aber die hierbei gebildeten Substanzen von wenig erquicklichen Eigenschaften liessen sich nicht krystallisiren und nicht rein erhalten. Keinen besseren Erfolg hatten Versuche zur Darstellung einer Acetylverbindung.

Durch Mineralsäuren wird das Keton leicht gelöst; doch waren krystallinische Salze nicht zu erhalten.

Platindoppelsalz, $C_{23}H_{18}N_2O \cdot H_2PtCl_6$.

Vermischte Lösungen des Ketons in Salzsäure und von Platinchlorid in Wasser schieden gelbe Flocken aus, welche mit Salzsäure gewaschen und im Exsiccator getrocknet wurden, sich jedoch nicht unerheblich dunkler färbten.

	Berechnet	Gefunden
Platin	26.03	27.07 pCt.

Pikrat, $C_{23}H_{18}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Dargestellt durch Vermischen der Lösungen des Ketons und von Pikrinsäure in Cumol, wobei sofort ein brauner, dichter Niederschlag ausfiel, der mit Petroläther, dann mit Aether gewaschen, im Exsiccator (über Paraffin) getrocknet und auf seinen Pikrinsäuregehalt untersucht wurde.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	40.38	40.11 pCt.

Nach den Mittheilungen von Wichelhaus [1]) werden das Pararosanilin und Rosanilin schon beim blossen Rückflusssieden mit Salzsäure zerlegt unter Bildung von *p*-Diamidobenzophenon und Anilin, beziehungsweise Orthotoluidin. Genau analog verhält sich auch das Methylviolett.

Den einfachsten Ausdruck der Zersetzung, z. B. des Rosanilins, giebt folgende Gleichung:

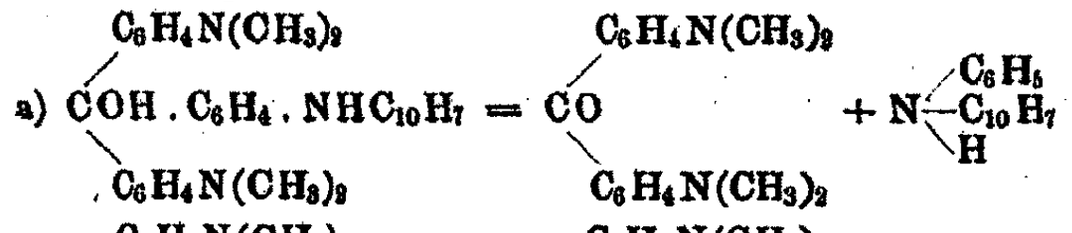
$$C(OH)(C_6H_4 \cdot NH_2)(C_6H_3 \cdot CH_3 \cdot NH_2)(C_6H_4 \cdot NH_2) = C(O)(C_6H_4 \cdot NH_2)(C_6H_4 \cdot NH_2) + C_6H_4 \cdot CH_3 \cdot NH_2$$

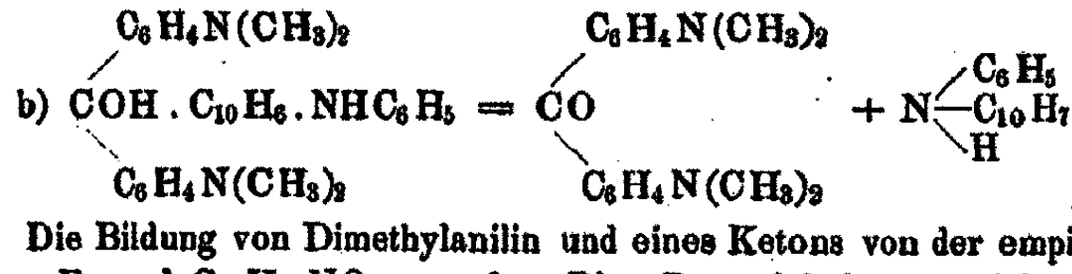
Wir erwarteten unter diesen Umständen, dass die Base des Victoriablaus B, welcher die sub a) oder sub b) aufgeführte Constitutionsformel zukommen muss, noch am ehesten in Tetramethyl-

---

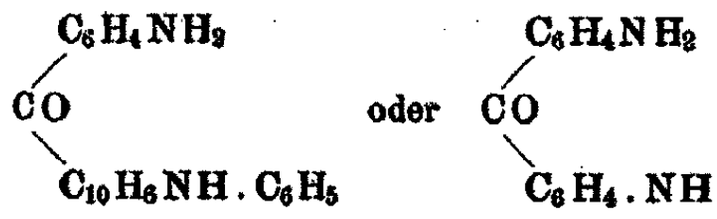
[1]) Diese Berichte XIX, 110.

diamidobenzophenon und Phenylnaphtylamin gespalten werden dürfte, gemäss Gleichungen:

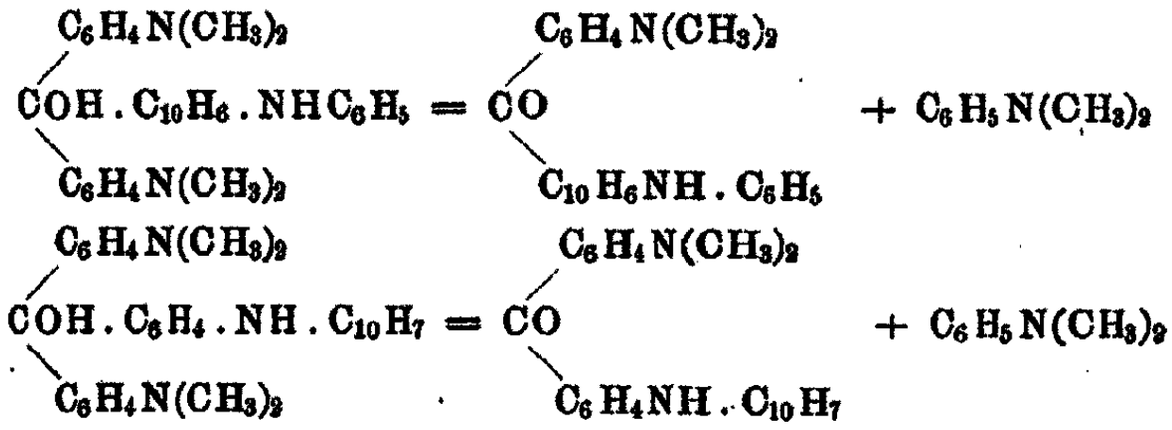




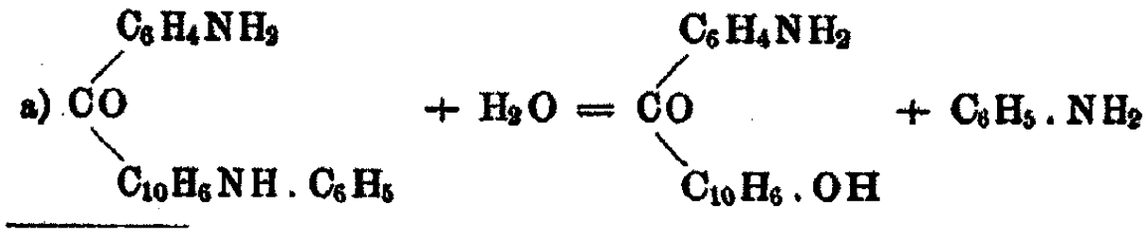
Die Bildung von Dimethylanilin und eines Ketons von der empirischen Formel $C_{23}H_{18}NO$, aus dem Blau B, welch letztere sich nur auf die Constitutionsformeln:



deuten lässt, beweist natürlich das Irrthümliche der vorhin geäusserten Auffassungsweise. In der That kann die Spaltung des Victoriablaus nach den mitgetheilten Beobachtungen, und von der Chlormethylbildung zunächst abgesehen, nur im Sinne einer der folgenden Reactionsgleichungen vor sich gegangen sein:



Ist das Keton, $C_{23}H_{18}NO$, ein phenylirtes Diamidonaphtylphenylketon, so müsste eine weitere Spaltung desselben nach den hier zu berücksichtigenden Mittheilungen Friedländer's [1]) gemäss Gleichung a), ist es ein naphtylirtes Diamidobenzophenon, so gemäss Gleichung b) verlaufen:



[1]) Diese Berichte XX, 2077.

$$b)\ CO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH\,.\,C_{10}H_7\end{cases} + H_2O = CO\begin{cases}C_6H_4NH_2\\C_6H_4NH_2\end{cases} + C_{10}H_7OH.$$

Versuche, das Keton durch anhaltendes Erhitzen bis über 300° einerseits mit concentrirter Salzsäure und anderseits mit Natronkalk zu spalten, blieben ganz ohne Erfolg. Irgendwelche Reaction war nicht zu erkennen. Natürlich ist es unter diesen Umständen unmöglich, über die Constitution von Blau B eine sicher begründete Meinung zu äussern.

Berücksichtigt man übrigens die von Wichelhaus aufgefundene Spaltungsweise der Rosaniline und des Methylvioletts durch Salzsäure (s. o.), so wird immerhin wenigstens wahrscheinlich, dass das Victoriablau B, wenn der Complex des Phenylnaphtylamins mit seinem Benzolkern an das centrale Kohlenstoffatom gebunden wäre, auch eine diesen Zersetzungen conforme Zerlegung erfahren hätte, d. h. in Tetramethyldiamidobenzophenon und Phenyl-*α*-naphtylamin. Die in anderm Sinne erfolgte Reaction unter Bildung von Dimethylanilin und eines hochmolecularen Ketons der Formel $C_{23}H_{18}N_2O$, spricht dafür, dass das centrale Kohlenstoffatom im Blau B direct mit dem Naphtylcomplex zusammenhängt, gemäss Ausdruck:

$$COH\,.\,C_{10}H_6\,.\,NH\,.\,C_6H_5\begin{cases}C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\\C_6H_4\,.\,N(CH_3)_2\end{cases}$$

Auch einige weitere Spaltungsversuche am Blau B lassen dessen nähere Constitution noch unermittelt. Sie sollen daher nur in Kürze erwähnt werden.

Victoriablau B wurde:

1. in einer Retorte für sich, anderseits
2. in inniger Mischung mit Natronkalk erhitzt,
3. mit Zinkstaub, unter Durchleiten von Wasserstoff, destillirt.

Wir erhielten bei allen Versuchen in grosser Menge Dimethylanilin, welches bei circa 192° siedete, ferner ein dunkelgelbes, dickflüssiges, an der Luft braun werdendes und bei circa 330° bis 335° destillirendes Oel. Nochmals destillirt, ging dasselbe nahezu constant (330°) und nur noch hellgelb gefärbt über. Auch beim längeren Aufbewahren, und selbst in einer Kältemischung, erstarrte das Oel nicht. Seine Analyse stimmte übrigens auf ein Naphtylphenylamin:

$$NH\,.\,C_{10}H_7\,.\,C_6H_5 = C_{10}H_{13}N.$$

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	87.67	87.11 pCt.
Wasserstoff	5.93	6.40 »

Das Phenyl-*a*-naphtylamin wird als ein in weissen Blättchen krystallisirender Körper vom Schmelzpunkt 60° C. beschrieben. Streiff[1]) erwähnt, dass dieses secundäre Amin und Essigsäureanhydrid beim Erhitzen eine krystallisirte Acetylverbindung bilden, welche bei 114—115° schmelzen.

Wir erhielten aus unserem Präparate unter gleichen Umständen dasselbe acetylirte Derivat. Hiernach darf der Ausgangskörper mit Sicherheit als das Phenyl-α-naphtylamin bezeichnet werden. Dass dasselbe nicht erstarrte, beruht vermuthlich auf einer geringen Verunreinigung.

Wir haben schliesslich das Blau B durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure in Gegenwart von rothem Phosphor auf 200° zu spalten versucht; doch es entstanden unerquickliche harzige Substanz, Jodmethyl und als Hauptproduct Dimethylanilin.

Zusammenfassung.

Untersuchungsgegenstand: Derivate und Reactionsverhältnisse des Tetramethyldiamidobenzophenons: $CO[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$.

Di-benzoylmethylamido-benzophenon, $CO(C_6H_4 . NCH_3 . C_7H_5O)_2$.

Dargestellt durch Erhitzen der Tetramethyldiamidoverbindung mit Chlorbenzoyl. Nebenproduct Chlormethyl. — Reactionsverlauf bei stark überschüssigem Säurechlorid nicht anders.

Dibenzoylderivat bildet lichtbraune, bei 102° schmelzende Krystallblättchen.

Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzophenons, $CO[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$.

Bereitet aus Keton, Jodmethyl und Holzgeist bei 110—120°. Lichtgelbliche Krystallblättchen. Schmelzpunkt 105°. Gegen 150° tritt Jodmethyl aus; rückständig Tetramethyldiamidobenzophenon.

Mit Silberoxyd und Wasser bildet sich aus Jodmethylat eine krystallisirende, doch leicht veränderliche Base.

Tetramethyldiamidodiphenylmethan, $CH_2[C_6H_4 . N(CH_3)_2]_2$. Bereitet durch Destillation des correspondirenden Ketons mit und über Zinkstaub. Krystallblättchen vom normalen Schmelzpunkt 90°.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 209, 154.

Tetramethyldiamidotetrabrombenzophenon, $CO[C_6H_2Br_2 . N(CH_3)_2]_2$. Bildet sich aus Keton in Eisessiglösung mit überschüssigem Brom. Gelbliche, feinnadelige Wärzchen; schmelzen bei 172°. Basicität null.

Tetramethyldiamidonitrobenzophenon, $CO[C_6H_4N(CH_3)_2][C_6H_3 . NO_2 . N(CH_3)_2]$. Dargestellt aus Keton in concentrirter Schwefelsäure mit gleichmolecularer Salpetermenge. Hellgelbe, stark glänzende, feine, bei 144° schmelzende Nadeln.

Daraus durch Zinnsalz-Salzsäurereduction erhalten: Tetramethyltriamidobenzophenon, $CO[C_6H_4 . N(CH_3)_2][C_6H_3 . NH_2 . N(CH_3)_2]$. Gelbes, etwas braunstichiges Pulver. Ausgesprochen basischer Körper.

Dessen im Ganzen spärlich lösliches Pikrat, $C_{17}H_{21}N_3O . C_6H_2(NO_2)_3OH$, erhalten aus heissem Weingeist in mikroskopischen Blättchen. — Platindoppelsalz $(C_{17}H_{21}N_3O)_2H_2PtCl_6$. Hellrothe, krystallinische Fällung.

Tetramethyldiamidobenzhydrol, $CH . OH[C_6H_4N(CH_3)_2]_2$. Dargestellt durch Reduction des Ketons in Weingeistlösung mit Natriumamalgam. Bis dahin fehlende Hydrolanalyse nachgeholt. Auch sind die sehr schönen Krystalle des Hydrols gemessen und einlässlich beschrieben worden.

Untersuchte Hydrolderivate: Hydrochlorat, $C_{17}H_{22}N_2O . HCl$; Platindoppelsalz, $C_{17}H_{22}N_2O . H_2PtCl_6$, und Pikrat, $C_{17}H_{22}N_2O . C_6H_2(NO_2)_3OH$. Mehr oder weniger krystallinische Substanzen. Hydrochlorat zerfällt mit Wasser in Hydrol und Chlorwasserstoff.

Jodmethylat des Hydrols, $CH.OH[C_6H_4N(CH_3)_3J]_2$. Dargestellt wie Jodmethylat des Tetramethyldiamidobenzophenons. Beinahe farblose, langsam lichtgelblich werdende Krystallblättchen. Schmelzpunkt 195°. Bei stärkerem Erhitzen destillirt Jodmethyl und hinterbleibt grüne, nicht krystallisirende Masse.

Tetramethyltriamidotriphenylmethan, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH . C_6H_4 . NH_2$. Bereitet aus dem Tetramethyldiamidobenzhydrol mit Anilin und concentrirter Salzsäure. Kleine weisse Nadeln. Schmelzpunkt 65°. Relativ starke Base.

Untersuchte Salze: $C_{23}H_{27}N_3 . 2HCl$; $C_{23}H_{27}N_3 . H_2PtCl_6$; $C_{23}H_{27}N_3 . C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Benzoylverbindung, $[(CH_3)_2N . C_6H_4]_2CH . C_6H_4 . NH . C_7H_5O$. Bereitet mittelst Benzoësäureanhydrid. Schwach blaustichige Krystallblättchen. Schmelzpunkt 120°.

Jodmethylat, $CH[C_6H_4N(CH_3)_3J]_3$. Dargestellt aus der Tetramethyltriamidobase, Jodmethyl und Holzgeist. Braune Krystallnädelchen. Nicht zu entfärben. Lösen sich leicht in Weingeist. Schmelzpunkt 172°. Bei stärkerem Erhitzen entweicht Jodmethyl; unkrystallisirbarer Rückstand.

Mit letzterer Jodmethylverbindung isomer Jodmethylat des Paraleukanilins. Dieses löst sich sehr viel weniger in Weingeist, schmilzt erst bei 185°, spaltet viel glatter Jodmethyl ab.

In Anbetracht der Isomerie und dann, weil Benzhydrol und salzsaures Anilin bekanntlich Ortho-Amidotriphenylmethan erzeugen, müssen Substituenten unseres Tetramethyltriamidotriphenylmethans folgende Lagen einnehmen:

$$CH : NH_2 : N(CH_3)_2 : N(CH_3)_2 = 1 : 2 : 4 : 4.$$

Victoriablau B.

Bekanntlich Condensationsproduct aus Tetramethyldiamidobenzophenon und Pheayl-α-naphtylamin durch Phosphoroxychlorid.

Analyse stimmte auf vorausgesetzte Formel, $C_{33}H_{32}N_2Cl$, event.:

$$[(CH_3)_2N.C_6H_4]_2C-C_{10}H_6NH.C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\quad\diagdown\!\!\diagup Cl$$

Kupfer- bis broncefarbene Blättchen.

Blaubase B, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2COH.C_{10}H_6.NH.C_6H_5$. Ziegelrothe pulverige Substanz. Schmelzpunkt 95°.

Untersucht deren violettes, krystallinisches Platindoppelsalz, $C_{33}H_{31}N_3Cl)_2PtCl_4$, und das Pikrat, $C_{33}H_{31}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Leukobase B, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH.C_{10}H_6NH.C_6H_5$. Erhalten in blauen Flocken. Schmelzpunkt 125°.

Ihr Platindoppelsalz, $(C_{33}H_{33}N_3)_2H_2PtCl_6$, ist ein hellblauer, körnig krystallinischer Niederschlag; das Pikrat, $C_{33}H_{33}N_3.C_6H_2(NO_2)_3OH$, krystallisirt in mattgrünen Blättern.

Victoriablau IV R.

Condensationsproduct des Tetramethyldiamidobenzophenons mit Methylphenyl-α-naphtylamin. Nach Analyse: $C_{34}H_{34}N_3Cl$ — und etwa zu deuten:

$$[(CH_3)_2NC_6H_4]_2C-C_{10}H_6.NCH_3.C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad\diagdown\!\!\diagup Cl$$

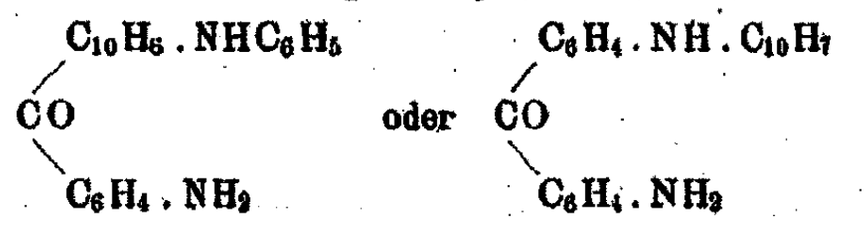
Krystallisirt in kleinen, metallglänzenden Blättchen.

Blaubase IV R, $C_{34}H_{34}(OH)N_3$. Ziegelrother flockiger, bei 77° schmelzender Körper.

Leukobase IV R, $[(CH_3)_2NC_6H_4]_2CH.C_{10}H_6.NCH_3.C_6H_5$. Hellblaue Flocken. Schmelzen bei 87°.

Die Pikrate und Platindoppelsalze der Farb- und Leukobase IV R besitzen analoge Zusammensetzung und ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Derivate der Victoriablaubase und Victorialeukobase B.

Concentrirte Salzsäure zersetzt oberhalb 200° das Victoriablau B, wobei ausser dunkler, harziger Substanz reichlich Chlormethyl, Dimethylanilin und ein ketonartiger Körper, $C_{23}H_{18}N_2O$, wahrscheinlich:



entstehen.

Die wenig lösliche Substanz, $C_{23}H_{18}N_2O$, bildet hellgelbe Flocken; schmilzt bei 92°. Besitzt basische Eigenschaften. Dargestellt Platindoppelsalz und Pikrat:

$C_{23}H_{18}N_2O \cdot H_2PtCl_6$ und $C_{23}H_{18}N_2O \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Spaltungsversuche am Keton mit Mineralsäuren und Aetzalkalien erfolglos.

Bei der Destillation des Victoriablaus B a) für sich, b) mit Natronkalk, c) mit Zinkstaub, wurde als Hauptproduct Dimethylanilin und daneben Phenyl-α-naphtylamin erhalten.

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

---

359. Casimir Wurster: Ueber die Bildung von salpetriger Säure und Salpetersäure im Speichel aus Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Vor einigen Jahren [1]) machte ich darauf aufmerksam, dass frisch secernirter, in Eisessig aufgefangener Speichel in der Regel keine vorgebildete salpetrige Säure enthält, da die Griess'schen Reagentien keine Nitrite anzeigen, die Farbstoffbildung jedoch auf Zusatz von essigsaurem Ammoniak eintritt.

Da zu gleicher Zeit das Tetramenthylparaphenylendiamin durch Speichel oft so intensiv gefärbt wird, wie durch eine $\frac{n}{250}$ Jodlösung, während diese Menge salpetrige Säure das Tetrapapier wieder entfärben würde, so schloss ich daraus, dass der Speichel

[1]) Diese Berichte XIX, 3206.

Wasserstoffsuperoxyd enthalte, welches im Stande sei, das Ammoniak zu salpetriger Säure zu oxydiren.

Ich habe seit jener Zeit den Speichel regelmässig auf Wasserstoffsuperoxyd und salpetrige Säure untersucht und habe bestätigt gefunden, dass der Speichel in der Regel keine vorgebildete salpetrige Säure enthält, dass nur in Ausnahmefällen der Speichel, ebenso wie der Schweiss der Schwäche vorgebildete salpetrige Säure enthält. Besonders sind auch dann in frischem Speichel durch die Griess-schen Reagentien Nitrite direct nachzuweisen, wenn die Körpersäfte und der Harn ausnahmsweise viel Nitrate enthalten.

Mein Bestreben war natürlich dahin gerichtet, Beweise dafür zu bringen, dass der oxydirende Körper des Speichels wirklich Wasserstoffsuperoxyd ist. Alle Versuche jedoch, die Chromsäurereaction zu erhalten schlugen fehl, da, wie sich herausgestellt hat, der Speichel immer überschüssiges Ammoniak enthält, und jede Behandlung, welcher der Speichel unterworfen wird, in alkalischer Lösung die Bildung von salpetriger Säure, in saurer Lösung das Entstehen von Salpetersäure zur Folge hat.

Lässt man den Speichel einige Stunden stehen oder kocht denselben, so ist der Speichel schon verändert; ja, einfaches Filtriren des Speichels genügt, um auf Zusatz von Eisessig oder verdünnter Schwefelsäure jetzt mit den Griess'schen Reagentien Nitrite nachzuweisen, während der frische, direct in Eisessig aufgefangene Speichel nur Wasserstoffsuperoxyd anzeigte.

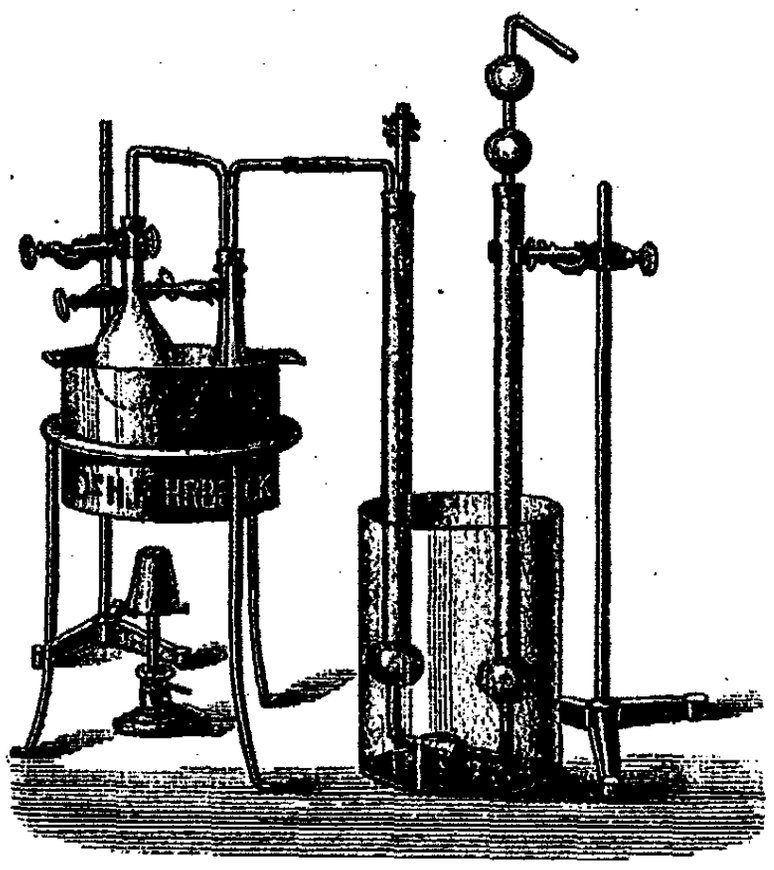
Fängt man hingegen den frischen Speichel in verdünnter Schwefelsäure auf, und zwar benutze ich 3 Tropfen einer 20 procentigen Säure auf 10 ccm Speichel, so verschwindet in der Regel die Reaction auf activen Sauerstoff vollständig, das Tetrapapier bleibt farblos, ebensowenig ist salpetrige Säure nachzuweisen, hingegen kann mit den Reagentien auf Salpetersäure — besonders mit Diphenylamin — in conc. Schwefelsäure jetzt Salpetersäure nachgewiesen werden. In schwefelsaurer Lösung verschwindet also der active Sauerstoff des Speichels und bildet Salpetersäure, wie ich dies früher für Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak angegeben habe.

Auffallend ist es, wie Salze, besonders Kochsalz, die Bildung der Nitrite im Speichel beschleunigen. Nimmt man frischen Speichel, versetzt die eine Hälfte mit Eisessig, die andere mit etwas festem Kochsalz, so zeigt letztere nach gutem Umschütteln, mit den Griess'schen Reagentien nach einer Minute auf Zusatz derselben Menge Eisessig die Nitritreaction in schönster Weise, während die Speichelprobe ohne Kochsalz nur auf Tetrapapier färbend einwirkt, also kein Nitrit enthält. Das durch Kochsalz erzeugte Nitrit entfärbt jetzt auch das Tetrapapier rasch. Enthält der Speichel vorgebildete Nitrite, so tritt die Nitritreaction rasch (wie oben mitgetheilt) mit Eisessig, etwas

langsamer mit verdünnter Schwefelsäure ein, als bester Beweis, dass der oxydirende Körper im Speichel in der Regel nicht salpetrige Säure ist.

Ammoniakbestimmung in Speichel und Harn.

Dass diese durch die Farbenreactionen angedeuteten Processe wirklich in eben angegebenem Sinne verlaufen, geht mit ziemlicher Gewissheit aus dem Verhalten des Ammoniaks im Speichel hervor. Der Speichel enthielt in den von mir untersuchten Fällen immer Ammoniak. Nach dem für die Ammoniakbestimmung des Harnes angegebenen Verfahren[1]) lässt sich das Ammoniak im Speichel auch bei Gegenwart von Harnstoff leicht quantitativ bestimmen. Das Ammoniak wird durch Destillation im luftverdünnten Raume gewonnen und in $\frac{n}{50}$ Schwefelsäure aufgefangen.



10 ccm Speichel und 1—2 ccm Barytwasser kommen in die höherstehende Birne, deren Boden das Wasser des 50 — 60° warmen Wasserbades eben berührt, während die zweite Birne ganz in das Wasserbad eintaucht und als Schaumgefäss dient. In 5—10 Minuten kann mit 5—10 ccm Harn oder Speichel eine Ammoniakbestimmung ausgeführt werden. Für Speichel wird $\frac{n}{50}$ Säure, für Harn $\frac{n}{10}$ Säure vorgelegt. Ich titrire in der Regel mit Methylorange als Indicator.

[1]) Wurster, Centralblatt für Physiologie I, 485.

Harnstoff wird unter diesen Umständen in der kurzen Zeit der Destillation nicht zersetzt; die Zersetzung beginnt jedoch, sobald das Wasserbad über 80° steigt und Aetzalkalien vorhanden sind. Eigenthümlicherweise fand ich bei der Ammoniakbestimmung des Speichels einer grösseren Anzahl von Männern annähernd immer dieselbe Menge Ammoniak, während der Gehalt an activem Sauerstoff sehr veränderlich ist. [1])

Das Destillat von 10 ccm Speichel neutralisirte in der Regel 4 ccm $\frac{n}{50}$ Säure entsprechend

0.00136 Ammoniak oder
0.136 g für den Liter Speichel.

Nur bei einem Studenten erhielt ich regelmässig höhere Zahlen; für 10 ccm Speichel etwa $5.6\frac{n}{50}$ ccm, also 0.1904 g Ammoniak im Liter. Speichel, der mit Tetrapapier wenig activen Sauerstoff anzeigt, giebt die normale Ammoniakmenge von 4 ccm $\frac{n}{50}$Säure für 10 ccm Speichel, enthält der Speichel viel Wasserstoffsuperoxyd, so wird nur dann alles Ammoniak gewonnen, wenn der Speichel klar ist und wenig Salze enthält. Bei trübem Speichel, sowie bei Schwächezuständen und Sommerhitze beginnt bald nach dem Secerniren die Bildung der salpetrigen Säure, im Destillationsrückstande sind nun Nitrite vorhanden, während entsprechend weniger Ammoniak überdestillirt. Fängt man den Speichel in Kochsalz oder verdünnter Schwefelsäure auf, so verringert sich das Ammoniak entsprechend der Menge des vorher vorhandenen Wasserstoffsuperoxyds.

Im Laufe des vergangenen Winters gelang es mir in der Regel, bei der Destillation von 10 ccm stark oxydirenden Speichels 4 ccm $\frac{n}{50}$ Säure zu neutralisiren, während 10 ccm derselben Portion Speichel, die mit Kochsalz oder verdünnter Schwefelsäure versetzt war, bei der Destillation mit Barytwasser weniger Ammoniak lieferten, entsprechend der vorher durch das Tetrapapier und die Tetrascalen nachgewiesenen Menge Wasserstoffsuperoxyds.

Im Destillationsrücktande waren dann bei dem mit Kochsalz destillirten Speichel Nitrite nachzuweisen, während die mit Schwefelsäure versetzten Speichel intensive Reaction auf Salpetersäure gaben. In den heissen Sommermonaten erhielt ich jedoch bei meinem eigenen Speichel immer weniger Ammoniak, die Nitritbildung konnte bei der Destillation nicht verhindert werden. Auch nach Zusatz von Eisenoxydulhydrat oder Pyrogallussäure zur Bindung des activen Sauer-

[1]) Dr. Hermann Rohrbeck hat derartige Apparate zur Ammoniakbestimmung zusammengestellt.

stoffe wurde zwar etwas mehr aber auch nicht alles Ammoniak gewonnen. Eigenthümlicher Weise verschwindet hierbei sowohl mit Kochsalz als mit Säure immer dieselbe Menge Ammoniak, in der Regel 1 ccm $\frac{n}{50}$ Säure entsprechend, häufig aber auch 2 ccm, ja 3 ccm, so dass nur noch 1 ccm $\frac{n}{50}$ Säure neutralisirt wird. Dies kaum zu erwartende Ergebniss muss wohl so erklärt werden, dass die Oxydation des Ammoniaks sowohl in saurer Lösung als in alkalischer durch den activen Sauerstoff nur bis zu dem Stickoxyd geht, dieser aber durch den passiven Sauerstoff weiter oxydirt wird, und zwar in alkalischer Lösung hauptsächlich zu salpetriger Säure, in saurer Lösung bis zur Salpetersäure.

Auffallend ist es ebenfalls, wenn die oben gegebene Erklärung richtig ist, dass bei der Titration des frischen Speichels dieselbe Zahl für die Alkalinität des Speichels erhalten wird, ob derselbe nun direct titrirt oder vorher in Kochsalz oder verdünnter Schwefelsäure aufgefangen wird. Man sollte erwarten, dass, da Ammoniak verschwindet und durch Oxydation aus dem Ammoniak Säuren entstehen, der Titre des in Kochsalz aufgefangenen Speichels ein anderer wie der des frischen Speichels sein würde. Dies ist aber nicht der Fall. 10 ccm frischen Speichels neutralisiren in der Regel 6 ccm $\frac{n}{50}$ Säure, dasselbe thut der in Kochsalz aufgefangene Speichel. Dies kann nur dadurch erklärt werden, dass bei der Ausführung der Titration gleichzeitig schon die Oxydation des Ammoniaks, wie beim Kochen oder längerem Stehen, stattfindet. In der That wurde aus vorher titrirtem Speichel bei der Destillation weniger Ammoniak erhalten als aus frischem Speichel. Speichel ohne activen Sauerstoff zeigt auch grössere Alkalinität wie sauerstoffreicher an; 10 ccm neutralisiren 7—13 $\frac{n}{50}$ Säure.

Ebenso zeigt Speichel, der bei Sommertemperatur 24 Stunden gestanden hat und bei welchem durch Mikroorganismen die zuerst gebildeten Nitrite wieder reducirt sind, eine Alkalinität von 7—9 $\frac{n}{50}$ Säure und entsprechend grösseren Ammoniakgehalt an. Die Nitrate verschwinden bei Sommertemperatur aus dem Speichel, aber erst im Verlauf von 2—3 Tagen.

Das Verhalten des Speichels bei der Titration verlangt noch ein eingehenderes Studium. Die eben mitgetheilten Untersuchungen beziehen sich nur auf Speichel, der ohne jede Reizung der Schleimhaut, lediglich durch Kaubewegungen oder Saugbewegungen bei körperlicher Ruhe gewonnen wurde.

Speichel, der durch directe Reizung der Mundschleimhaut gewonnen wird, verändert seine Zusammensetzung wesentlich. Studirt habe ich den Einfluss von festem Kochsalz und 10procentiger Essigsäure auf die Speichelsecretion, und zwar bei Maximalreizen, die auf die Mundschleimhaut schmerzerzeugend wirken.

Während der durch Kaubewegung secernirte Speichel dünnflüssig und arm an organischen Bestandtheilen und oft durch seinen Gehalt an activem Sauerstoff ausgezeichnet ist, so verschwindet in dem durch Kochsalzreizung der Mundschleimhaut erzeugten Speichel sowohl der active Sauerstoff, als der grösste Theil des Ammoniaks; der Speichel enthält jetzt viel Schleim, ist zähflüssig und verzuckert Stärkekleister doppelt bis dreimal so rasch, wie der dünnflüssige, sauerstoffreiche Speichel. In dem Maasse, wie der Schmerz auf der Schleimhaut nachlässt, erscheint zuerst salpetrige Säure, dann je dünnflüssiger, d. h. ärmer an Schleim, der Speichel wird, um so mehr tritt die salpetrige Säure zurück, und es tritt hingegen wieder Ammoniak und activer Sauerstoff auf. Je nach der Intensität der Reizung hat nach 3—15 Minuten der Speichel die vor der Reizung gehabte Zusammensetzung wieder angenommen.

Der auf der Höhe der Reizung gewonnene Speichel zeigte nun ausser Schleim noch einen Gehalt an Nitraten und an Harnstoff an. Aus 200 ccm Kochsalzspeichel konnte durch Destillation im Vacuum und Extrahiren mit Alkohol 0.090 gr Harnstoff gewonnen werden, der direct beim Verdunsten des Alkohols krystallisirte. Aus je 200 ccm Kochsalzspeichel erhielt ich nach der Schultze'schen Methode der Salpeterbestimmung 5.1 und 3.1 mg Stickoxyd, in einem Falle aus 115 ccm Speichel 5.1 mg Stickoxyd, in einem anderen Speichel, der Nitrite enthielt, sogar aus 115 ccm 28.40 mgr Stickoxyd. Ueber den gleichzeitigen Gehalt des Harns an Nitraten werde ich später berichten. Das Ammoniak verschwindet nahezu vollständig, 10 ccm Speichel neutralisirten nur noch 1 ccm $\frac{n}{50}$ Säure. Einzelne Beobachtungen sprechen dafür, dass nicht reines Ammoniak, sondern eine Ammoniakbase übrig bleibt, doch war die bis jetzt gewonnene Menge der Base zu gering, um diese Frage weiter zu verfolgen.

Dass mit dem Auftreten des Schleims im Speichel sowohl der active Sauerstoff als auch das Ammoniak verschwinden, hingegen wieder auftreten, sobald der Schleim zurücktritt, halte ich für um so bemerkenswerther, als ich früher angegeben habe[1]), dass der durch Oxydation des Hühnereiweisses, durch Wasserstoffsuperoxyd, 1 pCt. Milchsäure, 1 pCt. Kochsalz entstehende Caseïnähnliche Körper, bei Gegenwart von Wasserstoffsuperoxyd und Ammoniak in einen schleim-

[1]) Diese Berichte XX, 1032.

artigen Körper, der hornartig eintrocknet, übergeht, das Mucin demnach durch die Einwirkung von salpetriger Säure in statu nascendi auf Eiweiss entstehen könnte, wie auch der geringe Gehalt des Mucins an Stickstoff für einen Verlust des Eiweisses an Stickstoff bei der Mucinbildung spricht, der wohl durch die Einwirkung der salpetrigen Säure entstehen kann.

Harnstoffhaltiger Speichel, der zugleich salpetrige Säure enthält, färbt das rothe Griess'sche Reagens öfter blauviolett, nicht roth.

Leucin und Tyrosin konnten in dem Kochsalzspeichel nicht nachgewiesen werden, wenigstens traten die empfindlichen Reactionen mit Chinon nicht ein.[1])

Merkwürdig war es mir, dass der charakteristische Metallgeschmack des Wasserstoffsuperoxyds an dem stark oxydirenden Speichel nicht bemerkt wird. Es genügt aber, die Schleimhaut empfindlicher zu machen, damit der Metallgeschmack deutlich auftritt. Ich bekam den charakteristischen Geschmack in deutlicher und nachhaltiger Weise, als ich die obersten Schleimhautschichten durch wiederholte Behandlung mit absolutem Alkohol oder trockenem Tannin coagulirte und entfernte. Es trat dann der Metallgeschmack in ekelerregender Stärke auf und dauerte in einem Falle mehr als zwei Tage. Eine gleichzeitige Vermehrung des activen Sauerstoffs wurde hierbei nicht beobachtet.

Dass der im Speichel vorhandene oxydirende Körper nicht salpetrige Säure, sondern Wasserstoffsuperoxyd ist, geht auch aus dem Verhalten gegen kochsalzhaltigen Jodkaliumstärkekleister hervor.

Versetzt man den stark oxydirenden Speichel, der nicht auf Griess'sches Reagens wirkt, mit Jodkaliumstärkekleister in Eisessig, so entsteht beim Umschütteln nur eine gelbe oder gelbbraune Lösung wie mit Wasserstoffsuperoxyd. Schichtet man jedoch den Speichel auf die Eisessig-Jodlösung, so entsteht an der Berührungsstelle zuerst der gelbbraune Ring; darüber färbt sich der Speichel nach und nach röthlich, dann langsam blau. Eisessig scheint der einzige Körper zu sein, der die Oxydation des Ammoniaks des Speichels durch das Wasserstoffsuperoxyd auf einige Zeit verhindert. Rasch geht diese Oxydation vor sich bei Gegenwart von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, welche bekanntlich mit Speichel die blaue Jodstärke bilden, die dann auch immer auf salpetrige Säure gedeutet worden ist. Ist wirklich schon salpetrige Säure im Speichel vorhanden, so tritt auch die Bläuung der Jodstärke mit Eisessig ein.

Obwohl der Nachweis des Wasserstoffsuperoxyds durch die Chromsäurereaction bisher nicht gelungen ist, so bin ich immer noch der

[1]) C. Wurster, Centralblatt für Physiologie II, 590.

Ansicht, dass der oxydirende Körper des Speichels Wasserstoffsuperoxyd sei.

Von vielen Seiten wird die Existenz des Wasserstoffsuperoxyds in thierischen Säften für unmöglich gehalten, obwohl Thenard schon nachgewiesen, dass das Wasserstoffsuperoxyd gewissen Geweben gegenüber sich widerstandsfähig zeigt. Auch unter Alexander Schmidt's Leitung wurde durch Bergengruen[1]) gezeigt, dass die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds durch lebende Zellen oft langsam vor sich geht. In einer umfangreichen Abhandlung hat vor Kurzem Pfeffer[2]) mitgetheilt, dass es ihm nicht gelungen sei, in den von ihm während des Lebens beobachteten Zellen activen Sauerstoff nachzuweisen. Allerdings hat Pfeffer keine der Pflanzen benutzt, in denen durch das Tetrapapier ein stark oxydirender Saft nachgewiesen wird. Dagegen ist Pfeffer der für den vorliegenden Fall wichtige positive Nachweis gelungen, dass das Wasserstoffsuperoxyd unverändert durch die Zellwand diffundirt und im Zellsafte Oxydationen vollbringt, ohne die Protoplasmabewegung aufzuheben, und zwar sowohl eine Farbstoffbildung im Zellsaft bedingen als auch im anderen Fall auf im Zellsaft aufgespeicherten Farbstoff durch Oxydation entfärbend einwirken kann.

Ist das Wasserstoffsuperoxyd verdünnt, so wird dasselbe auch durch die fermentartige Wirkung der Hyperoxyde nur noch langsam zersetzt.

Wasserstoffsuperoxyd, welches 20 mal über Braunstein filtrirt wurde, enthielt noch ebensoviel activen Sauerstoff, wie sich in günstigen Fällen im Speichel, dem Schweiss und gewissen Pflanzensäften mit Hülfe des Tetramethylparaphenylendiaminpapiers nachweisen lässt. Auch Wasserstoffsuperoxyd, das mit Platinmoor und Silberoxyd stundenlang gestanden hatte, zeigte mit Tetrapapier noch eine Oxydationskraft von $\frac{n}{250}$ Jod an.

Ueber die Art und Weise, wie das Wasserstoffsuperoxyd in den thierischen Säften sich bildet, bin ich noch zu keiner bestimmten Ansicht gelangt.

Berlin, den 9. Juli 1889.

Gad's vivisectorische Abtheilung des Physiologischen Instituts.

---

[1]) Centralblatt für Physiologie II, 689.

[2]) W. Pfeffer, Beiträge zur Kenntniss der Oxydationsvorgänge in lebenden Zellen. Abh. d. math.-phys. Klasse d. Königl. Sächs. Ges. d. Wiss. 1889, Bd. XV, No. 5.

360. Casimir Wurster: Essigsaures Ammoniak bei der Bestimmung der Nitrite nach Peter Griess.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Als ich die Beobachtung machte, dass frischer, in Eisessig aufgefangener Speichel mit den Griess'schen Reagentien auf salpetrige Säure keine Reaction auf Nitrite gab, die Färbungen aber in schönster Weise sich einstellten, sobald einige Tropfen Ammoniak zugesetzt wurden, glaubte ich natürlich annehmen zu müssen, dass der active Sauerstoff des Speichels das zugesetzte Ammoniak zu salpetriger Säure oxydire. Nachdem ich jedoch gefunden, dass der Speichel mehr als genügend Ammoniak enthält, um den activen Sauerstoff zu binden, so musste nach einer anderen Erklärung für die Wirkung des zugesetzten Ammoniaks gesucht werden. Ich hatte mittlerweile schon beobachtet, dass der mit Eisessig versetzte Speichel nach etwa 24 Stunden keine Reaction mehr auf activen Sauerstoff gab, das Tetrapapier blieb farblos, hingegen konnte in dem Speichel jetzt Salpetersäure nachgewiesen werden. Diese Oxydation des Ammoniaks zu Salpetersäure, welche in Eisessig im Laufe eines Tages erfolgt, findet in verdünnter Schwefelsäure schon in wenigen Minuten statt.

Als Uebergangsproduct ist bei der Oxydation des Ammoniaks die Bildung von Stickoxyd anzunehmen.

Aufgelöstes Stickoxyd wirkt nur sehr langsam Farbstoff bildend auf die Griess'schen Reagentien ein. Die Farbstoffbildung findet aber fast momentan statt, sobald essigsaures Ammoniak vorhanden ist.

Schon bei dem Nachweise der Nitrite tritt bei Anwendung von Eisessig die Nitritreaction viel rascher ein, wie mit verdünnter Schwefelsäure. Mit Naphtylamin und Sulfanilsäure ist dies Verhalten besonders auffällig, weniger bei dem Metaphenylendiamin. Aber auch hier zeigt das essigsaure Ammoniak die Eigenschaft, den Eintritt der Nitritreaction zu beschleunigen. Nach Zusatz des Ammoniaksalzes wird in wenigen Minuten schon die grösste Farbdichte erhalten, die sonst erst nach ½ Stunde oder viel später sich einstellt.

Da nach dem Vorgange von Preusse und Tiemann[1]) die Griess'schen Reagentien jetzt allgemein bei der Wasser-Untersuchung Anwendung finden, und das Wasser neben Nitriten in der Regel mehr oder weniger Ammoniaksalze enthält, so dürfte ein Zusatz von essigsaurem Ammoniak bei der Bestimmung der Nitrite sich von vornherein empfehlen. Als essigsaures Ammoniak benutze ich eine Mischung von 4 Theilen Eisessig mit 3 Theilen Ammoniak und setzte zu 10 ccm der zu prüfenden Flüssigkeit etwa ½ ccm der Essigsäuremischung zu.

---

[1]) Preusse und Tiemann. Diese Berichte XIV, 627.

Da die Nitrite vielfach als Maassstab der Verunreinigung des Wassers betrachtet werden, so dürfte das essigsaure Ammoniak bei der Untersuchung von Wasser auf Uebungsmärschen und im Felde wohl Verwendung finden, da die Nitrite in einem Wasser dann schon in einigen Minuten nachzuweisen sind. Vor drei Jahren stellte ich mir beide Griess'schen Reagentien in Form von Reagenspapieren her, und zeigten sich die Papiere so haltbar, dass ich heute noch das ursprüngliche Papier benutze. Dr. Schuchardt in Görlitz hat auf meine Veranlassung nun beide Reagentien auf Nitrite in Papierform hergestellt und bringt als: »Gelbes Griess'sches Reagenspapier«, das Metaphenylendiamin als: »Rothes Griess'sches Reagenspapier«, das α-Naphtylamin und Sulfanilsäure in den Handel.

Diese Reagenspapiere sind zum Nachweise der Nitrite sehr geeignet. Auch in der anorganischen Chemie dürften dieselben Verwendung finden. Spuren von Stickoxyd, die bei der Prüfung auf Salpetersäure mit Eisenvitriol und Schwefelsäure von dem Auge nicht bemerkt werden, lassen sich mit den Griess'schen Reagenspapieren, besonders wenn dieselben mit essigsaurem Ammoniak benetzt sind, auf's schönste nachweisen. Noch schöner giebt das Tetrapapier die Anwesenheit von Spuren von Stickoxyd durch Blaufärbung zu erkennen.

Berlin, den 8. Juli 1889.

Gad's vivisectorische Abtheilung des Physiolog. Instituts.

---

361. Casimir Wurster: Naphtylamin als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd bei Gegenwart von Kochsalz.

(Eingegangen am 11. Juli.)

Speichel, der durch directe Reizung der Mundschleimhaut mit festem Kochsalz gewonnen wird, färbt das rothe Griess'sche Reagens auf salpetrige Säure öfter violett oder blauviolett, anstatt dass das normale Scharlachroth auftritt. Vergleichende Versuche ergaben nun, dass ein Zusatz von Harnstoff oder anderen Amidoderivaten zu wasserstoffsuperoxydhaltigem Kochsalz-Speichel die Nitritreaction verändert und zur Bildung dieses violetten Farbstoffes führt, besonders ist dies auch der Fall für Leucin und Tyrosin. Die Ursache ist darin zu suchen, dass die diazotirte Sulfanilsäure sich leichter mit dem Harnstoff und anderen Amidoderivaten umsetzt, als mit dem α-Naphtylamin. Letzteres giebt nun für sich allein mit salpetriger Säure einen

violetten Farbstoff. Aber auch Wasserstoffsuperoxyd ist im Stande das α-Naphtylamin in einen blauen oder blauvioletten Farbstoff, wohl das altbekannte Naphtameïn, überzuführen.

Ich lege dieser Reaction nur deshalb einen Werth bei, da das α-Naphtylamin deutlich zeigt, wie verschieden das Wasserstoffsuperoxyd sich verhält je nach der gleichzeitigen Anwesenheit scheinbar inactiver Körper wie das Kochsalz. Reines Wasserstoffsuperoxyd und α-Naphtylamin in verdünnter, ganz schwach essigsaurer Lösung können wochenlang in Berührung sein, ohne dass eine Farbstoffbildung eintritt. Setzt man zu der farblosen Lösung nun festes Kochsalz, — das für sich allein nicht auf α-Naphylamin einwirkt, — so beginnt nach wenigen Minuten die Farbstoffbildung; nach einigen Stunden scheidet sich das Naphtameïn in blauen oder blauvioletten Flocken ab. Wasserstoffsuperoxyd wirkt bei Gegenwart von Kochsalz auf das Naphtylamin, wie das stark oxydirende Eisenchlorid farbstoffbildend ein.

Es ist der Technik längst bekannt, dass das Wasserstoffsuperoxyd zuweilen, anstatt auf Straussenfedern und Haare bleichend einzuwirken, also vielleicht bei dem Bleichprocesse die Farbstoffe durch seine Wasserstoffatome zu reduciren und so zu bleichen, wie Moritz Traube[1]) dies vom Wasserstoffsuperoxyd annimmt, nun plötzlich oxydirend wirkt, das heisst die Federn und Haare gelb färbt, anstatt zu bleichen. Dies ist besonders der Fall bei der Anwesenheit gewisser Metallchloride. Das Kochsalz zeigt, wie das Oxydationsvermögen des Wasserstoffsuperoxydes durch die Anwesenheit von Salzen erhöht wird.

Hoppe-Seyler[2]) hat die Oxydation des Ammoniaks durch Wasserstoffsuperoxyd zu salpetriger Säure festgestellt. Derselbe dampft Wasserstoffsuperoxyd mit Ammoniak unter Zusatz von Soda ein und giebt an, dass man so im Stande sei, Nitritbildung in der Vorlesung vorzuzeigen. Dieser Nachweis gelingt in wenigen Minuten, wenn man das Wasserstoffsuperoxyd auf das Ammoniak bei Gegenwart von Kochsalz einwirken lässt.

Versetzt man einen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd mit 2—3 Tropfen Ammoniak und etwas festem Kochsalz und verdampft zur Trockne, so tritt die Nitritreaction mit beiden Griess'schen Reagentien in schönster Weise beim Auflösen des Rückstandes in Wasser und Ansäuern mit Essigsäure ein. Zusatz von essigsaurem Ammoniak beschleunigt den Eintritt der Färbungen.

Speichel, der ganz frisch secernirt mit Eisessig keine Reaction auf Nitrite giebt, zeigt mit den Griess'schen Reagentien sofort Nitrite

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1499.

[2]) Diese Berichte XVI, 1922.

an, sobald der Speichel einige Minuten mit festem Kochsalz in Berührung war und nun erst mit Eisessig versetzt wird.

Diese Farbstoffbildungen sind zu Vorlesungsversuchen sehr geeignet.

Berlin, den 5. Juli 1889.

Physiologisches Institut (Gad's vivisectorische Abtheilung).

362. Eug. Bamberger und Herm. Helwig: Zur Kenntniss hydrirter Naphtobenzylamine.

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

(Eingegangen am 22. Juli.)

Vor einigen Jahren[1]) wurde beobachtet, dass die bei gemeinsamer Einwirkung von Natrium und Aethylalkohol auf die beiden Naphtonitrile stattfindenden Vorgänge sich aus zwei nebeneinander verlaufenden Processen zusammensetzen, deren arithmethischer Ausdruck in den Gleichungen

I. $C_{10}H_7-CN + 4H = C_{10}H_{10} + HCN$
Dihydronaphtalin

II. $C_{10}H_7-CN + 8H = C_{10}H_{11}-CH_2 . NH_2$
Tetrahydronaphtobenzylamin

enthalten ist.

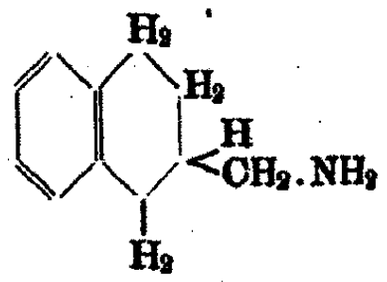
Die gemäss der zweiten Gleichung gebildeten Hydrobasen — als die ersten Repräsentanten ihrer Gattung damals von besonderem Interesse, gleichwohl bisher nur flüchtig skizzirt — erfahren im Folgenden die schon zur Zeit ihrer Entdeckung in Aussicht gestellte Charakteristik.

Das Resultat unserer Versuche ist: der Eintritt additionellen Wasserstoffs in Basen der Naphtalinreihe folgt anderen Gesetzen, wenn der basische Atomcomplex der Seitenkette als wenn er dem Kern angehört. Im letzteren Falle steht er in bestimmter, genau präcisirbarer Abhängigkeit[2]) von der Stellung der stickstoffhaltigen Gruppe, im ersteren dagegen erfolgt er stets in der substituirten Hälfte

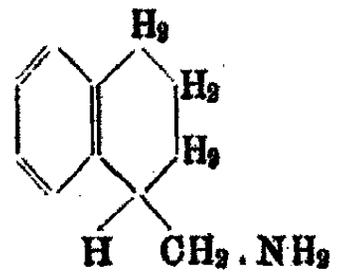
[1]) Diese Berichte XX, 1702, 1703 und 1711.

[2]) Diese Berichte XXII, 773.

des Moleküls — gleichviel ob das Amin der α- oder der β-Reihe entspricht. Die beiden Naphtobenzylamine erhalten die Symbole:



β-Tetrahydronaphtobenzylamin



α-Tetrahydronaphtobenzylamin.

β-Tetrahydronaphtobenzylamin.

Zur Ergänzung der früher[1]) gegebenen Charakteristik sind von Hrn. Helwig die folgenden Körper dargestellt worden:

Phenyl-β-tetrahydronaphtobenzylharnstoff, $CO<^{NH(C_6H_5}_{NH(CH_2 . C_{10}H_{11})}$, aus gleichen Gewichtstheilen der Base und Phenylcyanat in Benzollösung bereitet, scheidet sich in sternförmigen Büscheln ab, welche aus Alkohol in feinen, glasglänzenden, bei 141° schmelzenden Nadeln krystallisiren. Er wird von Wasser kaum, leicht von Aceton, Alkohol und Chloroform aufgenommen.

0.1484 g lieferten 13.4 ccm Stickstoff bei $t = 11^0$ und $b = 725$ mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O$		Gefunden
N	10.03	10.26 pCt.

Phenyl-β-tetrahydronaphtobenzylthioharnstoff, $CS<^{NH(C_6H_5)}_{NH(CH_2 . C_{10}H_{11})}$, wie der vorige Körper aus der Base und Phenylsenföl hergestellt, krystallisirt aus Alkohol in glasglänzenden Rosetten. Die bei 139.5—140° schmelzenden Krystalle sind in den üblichen organischen Solventien leicht löslich.

0.1813 g gaben 15.3 ccm Stickstoff bei $t = 9^0$ und $b = 722$ mm.

Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2S$		Gefunden
N	9.48	9.63 pCt.

Monotetrahydro-β-naphtobenzylharnstoff, $CO<^{NH_2}_{NH(CH_2 . C_{10}H_{11})}$, scheidet sich beim Eindampfen einer Lösung, welche 2.3 g salzsaure (keine freie Säure enthaltende) Base und 0.95 g Kaliumcyanat enthält, in Form weisser Blättchen ab, die aus Wasser in atlasglänzenden Täfelchen vom Schmelzpunkt 135—135.5° krystallisiren. Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, kochendes Wasser sind gute Lösungsmittel.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1711.

0.1862 g lieferten 23.7 ccm Stickstoff bei t = 12° und b = 714 mm.

Berechnet für $C_{19}H_{10}N_2O$	Gefunden
N 13.76	14.1 pCt.

Ditetrahydro-β-naphtobenzylharnstoff $CO<^{NH(CH_2 . C_{10}H_{11})}_{NH(CH_2 . C_{10}H_{11})}$ wurde unter denselben Bedingungen wie der vorige Körper erhalten, nur dass ein wenig freie Salzsäure zugegen war. Die Lösung wurde zur Trockne eingedampft, der Rückstand in warmem Wasser aufgenommen und die Flüssigkeit von wenigen beim Erkalten sich ausscheidenden Kryställchen, welche sich durch Schmelzpunkt und Krystallhabitus als identisch mit dem oben beschriebenen monosubstituirten Harnstoff erwiesen, abfiltrirt. Nach hinreichender Concentration fielen nun anders aussehende Krystalle aus, welche aus heissem Wasser in atlasglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 225.5—226° anschossen.

Das Analysenergebniss entsprach der Zusammensetzung eines dinaphtobenzylirten Harnstoffs:

0.1460 g gaben bei t = 9° und b = 711 mm 10.2 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2O$	Gefunden
N 8.05	7.67 pCt.

Tetrahydro-β-naphtobenzylthiocarbaminsaures Tetrahydro-β-naphtobenzylamin $CS<^{NH(CH_2 . C_{10}H_{11})}_{SH . (NH_2 . CH_2 . C_{10}H_{11})}$ fällt beim Vermischen gekühlter, absolut ätherischer Lösungen von Base und Schwefelkohlenstoff in weissen Flocken aus, welche beim Reiben mit dem Glasstab sofort krystallinisch werden. Sie sind leicht in Alkohol, schwierig in Wasser löslich und krystallisiren aus ersterem bei freiwilliger Verdunstung in dendritisch angeordneten, glasglänzenden Nadeln, welche unter Gasentwicklung bei 128° schmelzen.

0.1257 g geben (exsiccatortrocken) 8.1 ccm Stickstoff bei b = 711 mm und t = 13°.

Berechnet für $C_{23}H_{30}N_2S_2$	Gefunden
N 7.04	7.12 pCt.

Ditetrahydro-β-naphtobenzylthioharnstoff, $CS<^{NH(CH_2 . C_{10}H_{11})}_{NH(CH_2 . C_{10}H_{11})}$, durch Kochen der alkoholischen Lösung des eben beschriebenen Körpers bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung bereitet, krystallisirt in perlmutterglänzenden, bei 142.5—143° schmelzenden Blättchen, welche sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol und Benzol, weniger leicht in Aether und garnicht in Wasser löslich sind.

0.1182 g lieferten bei b = 718 mm und t = 12° 8.4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_{23}H_{28}N_2S$	Gefunden
N 7.7	7.96 pCt.

Acetyltetrahydro-β-naphtobenzylamin $C_{10}H_{11}—CH_2.NH(CO.CH_3)$ schied sich nach mehrstündigem Erhitzen von 6 g Chlorhydrat, 3 g Natriumacetat und 6 g Essigsäureanhydrid auf kochendem Wasserbad als braungelbes Oel ab, welches trotz mehrfacher Reinigungsversuche nicht krystallisiren wollte. Als dasselbe jedoch destillirt wurde, erstarrten die oberhalb der Thermometergrenze übergehenden Antheile (d. h. fast das gesammte Reactionsproduct), welche zunächst ein zähflüssiges, im durchfallenden Licht goldgelbes, im auffallenden olivgelb gefärbtes, nach Mäuseexcrementen riechendes Oel darstellten, nach etwa viertägigem Verweilen im Vacuum zu wavellitartigen Krystallgruppen; dieselben wurden durch Aufstreichen auf Thonplatten von etwas anhaftendem Oel befreit und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, welcher sie anfangs auch wieder als Oel absetzte, das nach kurzer Zeit zu langen, glänzenden Nadeln erstarrte.

Die Krystalle schmelzen bei 64—65° und sind sehr leicht in Benzol, Aceton, Chloroform und Alkohol, leicht in heissem Wasser und warmem Ligroïn löslich.

0.1613 g gaben 10.5 ccm Stickstoff bei b = 711 mm und t = 10°.

Berechnet für $C_{13}H_{17}NO$		Gefunden
N	6.92	7.28 pCt.

Die Acetylverbindung nimmt in Chloroformlösung bei gewöhnlicher Temperatur kein Brom additionell auf — ein Beweis, dass die vier hinzugetretenen Wasserstoffatome in einem Benzolkern vereinigt sind. Dass dieser der substituirte ist, darf man aus dem Ergebniss der

Oxydation der Base

folgern. 13 g ihres salzsauren Salzes wurden mit 4 g Aetzkali und etwas kohlensaurem Natrium in Wasser gelöst und unter Kühlung mit Eiswasser allmählich mit 33 g Kaliumpermanganat (in Form dreiprocentiger Lösung) versetzt. Das Braunsteinfiltrat wurde neutralisirt, stark eingedampft und nach dem Ansäuern wiederholt ausgeäthert. Der Aetherrückstand erwies sich als ein Gemenge von Phtalsäure und *o*-Hydrozimmtcarbonsäure, deren Trennung — durch blosses fractionirtes Krystallisiren aus Wasser oft nicht ganz leicht ausführbar — durch das folgende Verfahren, welches unter Umständen des öfteren zu wiederholen ist, zu einer einfachen Operation wird. Nachdem durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Wasser die Hydrozimmtcarbonsäure angereichert ist, was man am Schmelzpunkt ungefähr erkennen kann, werden die trocknen Krystalle zu einem feinen Pulver zerrieben und mit etwas mehr als der für reine Hydrozimmtcarbonsäure berechneten Menge Phosphorpentachlorid im Wasserbad erwärmt bis zur Beendigung der die Chloridbildung anzeigenden Reaction; dann wird zum erkalteten Reactionsproduct tropfenweis Alkohol hinzugefügt, bis keine freiwillige Erwärmung mehr eintritt, mit Wasser versetzt und das

dadurch abgeschiedene gelbbraune Oel in Aether aufgenommen. Die ätherische Lösung wird von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, wiederholt längere Zeit mit Sodalösung durchgeschüttelt und das als Aetherrückstand hinterbleibende dicke, gelbe Oel mit Natronlauge unter Zusatz von wenig Alkohol auf dem Wasserbad verseift. Durch Ausäthern der angesäuerten Flüssigkeit und Umkrystallisiren des Rückstandes aus kochendem Wasser erhält man die Orthohydrozimmtcarbonsäure in glasglänzenden, dendritisch verzweigten Nadeln vom Schmelzpunkt 165—166°.

Sie wurde in das in weissen Flocken ausfallende Silbersalz verwandelt und als solches analysirt:

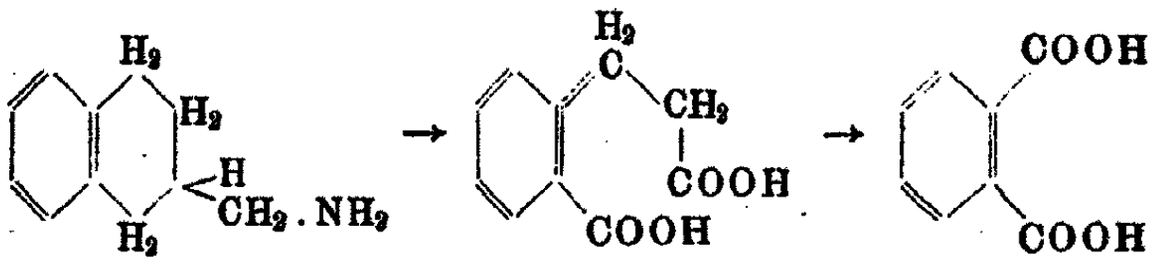
I. 0.0885 g gaben 0.0475 g Silber.
II. 0.0951 g gaben 0.0509 g Silber.

	Berechnet für $C_6H_4{<}^{CH_2.CH_2.COOAg}_{COOAg}$	Gefunden I.	II.
Ag	52.94	53.67	53.52 pCt.

Die der Säure beigemengt gewesene Phtalsäure findet man in der sodahaltigen Flüssigkeit; sie wurde sowohl als solche als auch in Form des bei 128° schmelzenden Anhydrids identificirt.

Die angegebene Trennungsmethode gründet sich auf das verschiedene Verhalten beider Säuren gegen Chlorphosphor und Alkohol; Orthocarbonhydrozimmtsäure wird dadurch in den Aethyläther, Phtalsäure zum grossen Theil in das Anhydrid übergeführt [1]).

Die Bildung beider Säuren erfolgt entsprechend den Symbolen:



α- Tetrahydronaphtobenzylamin.

Diese Base ist — neben Dihydronaphtalin und Blausäure — früher von Bamberger und Lodter [2]) aus α-Naphtonitril bei Einwirkung von Natrium und Aethylalkohol erhalten worden. Die im folgenden beschriebenen Versuche, welche von Hrn. C. Burgdorf angestellt wurden, mögen als Ergänzung der damaligen Mittheilung betrachtet werden.

---

[1]) Vermuthlich wird sich auch eine Trennung — nach v. Baeyer's Vorgang — auf die Anwendung von Acetylchlorid gründen lassen, durch welches Phtalsäure in sein Anhydrid übergeführt wird, während Hydrozimmtcarbonsäure unverändert bleiben und mit verdünnter Sodalösung extrahirbar sein wird.

[2]) Diese Berichte XX, 1703.

Phenyl-α-tetrahydronaphtobenzylharnstoff, $CO<^{NH(C_6H_5)}_{NH(CH_2.C_{10}H_{11})}$, aus 1.25 g Base und 1 g Phenylcyanat in absolut ätherischer Lösung bereitet, krystallisirt in weissen, glänzenden Nadeln, welche in Aether und warmem Alkohol leicht löslich sind und bei 126.5° schmelzen.

0.0806 g gaben 7.7 ccm Stickstoff bei b = 705 mm und t = 13.5°.

	Berechnet für $C_{18}H_{20}N_2O$	Gefunden
N	10.03	10.4 pCt.

Acetyltetrahydro-α-naphtobenzylamin, $C_{10}H_{11}-CH_2.NH(COCH_3)$, aus 19 Theilen Base, 10 Theilen Natriumacetat und 15 Theilen Essigsäureanhydrid auf dem kochenden Wasserbad bereitet, wurde als Oel erhalten, welches sich durch Ausspritzen der alkoholischen Lösung mit Wasser und Abkühlen in perlmutterglänzende Blättchen verwandeln liess. Nach öfterem Umkrystallisiren stieg der Schmelzpunkt von 66° auf 88.5°. Zu weiteren Reinigungsversuchen reichte das Material nicht.

0.0761 g gaben 7.93 ccm Stickstoff bei b = 710 mm und t = 10°.

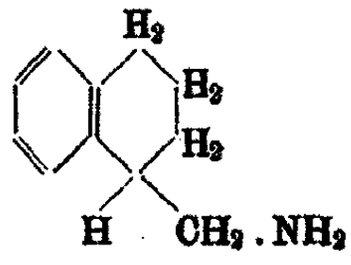
	Berechnet für $C_{13}H_{17}NO$	Gefunden
N	6.92	7.93 pCt.

Die

Oxydation der Base

wurde ähnlich ausgeführt wie die der isomeren Verbindung. Auf 5.5 g derselben wurden 18.4 g Kaliumpermanganat verwendet, d. h. so viel, dass die violette Farbe der Flüssigkeit auch nach halbstündigem Stehen nicht verschwand. Es resultirte ein Gemisch von Oxalsäure und Phtalsäure, von welchen die erstere in Form ihres Calciumsalzes, die letztere als solche und als Anhydrid isolirt und identificirt wurde. Die Trennung beider gründete sich auf ihre verschiedene Löslichkeit in Aether. Orthohydrozimmtcarbonsäure konnte in diesem Fall nicht isolirt werden. Adipinsäure, welche voraussichtlich gebildet worden wäre, wenn der additionelle Wasserstoff dem stickstofffreien Benzolkern angehörte, war unter den Oxydationsproducten nicht vorhanden.

Die Bildung von Phtalsäure zeigt — unter Berücksichtigung der v. Baeyer'schen Arbeiten über partiell hydrirte Phtalsäuren — dass auch hier der additionelle Wasserstoff dem substituirten Benzolkern angehört, wie es die Formel



zum Ausdruck bringt.

363. M. Dennstedt und A. Lehne: Ueber die *o*-Methylpyrrole.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Bei der in diesen Berichten XIX, S. 2199 beschriebenen Bildung von Pyridinabkömmlingen aus den *o*-Methylpyrrolen durch die Einwirkung concentrirter Salzsäure ist die Trennung der beiden Isomeren aus der entsprechenden Pyrrolfraction aus dem Thieröl des Näheren geschildert, gleichzeitig aber auch angegeben worden, dass diese Trennung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht vollkommen gelungen war. Nachdem nun auch die Ueberführung der *o*-Methylpyrrole in entsprechende Indolabkömmlinge ausgeführt worden ist, (siehe diese Berichte XXI, 3439), erschien es uns nothwendig, die beschriebene Methode auf ihre Verlässlichkeit, d. h. die beiden *o*-Methylpyrrole vom Siedepunkt 142—143° und 147—148° auf ihre Reinheit zu prüfen. Aus der entsprechenden Pyrrolfraction aus dem Thieröl vom Siedepunkt 140—153° wurden durch fractionirtes Kochen mit Kaliumhydrat, Zerlegen der mit Aether gewaschenen Kaliumverbindungen durch Wasser, nochmaliges Wiederholen dieser Operationen und sorgfältiges Fractioniren schliesslich Oele erhalten, die constant bei 142 bis 143° und 147 bis 148° sotten, von der letzteren Fraction jedoch in überwiegender Menge.

Für die Charakterisirung und Erkennung der einzelnen homologen Pyrrole eignen sich am meisten die durch Condensation von Benzaldehyd mit den *o*-Acetylpyrrolen leicht zu erhaltenden Pyrrylcinnamylketone. Diese Verbindungen zeichnen sich alle durch grosse Krystallisationsfähigkeit aus, sind in heissem Alkohol sehr viel leichter löslich, als in kaltem und lassen sich deshalb auch dann mit leichter Mühe in reinem Zustand gewinnen, wenn die entsprechende *o*-Acetylverbindung nur in geringer Menge vorliegt oder nicht zum Krystallisiren zu bringen und daher schwer zu reinigen ist.

Es war deshalb nöthig, zunächst auf die beiden isomeren *o*-Methylpyrrole Essigsäureanhydrid und Natriumacetat einwirken zu lassen. Bei Verarbeitung geringer Mengen empfiehlt es sich, diese Reaction im geschlossenen Rohr vorzunehmen, indem man 1 Theil des Pyrrols mit 2—3 Theilen Essigsäureanhydrid und etwa 1 Theil Natriumacetat 3—4 Stunden auf ca. 190° erhitzt. Das Reactionsproduct wird dann mit heissem Wasser aufgenommen und die gebildete *n*-Acetylverbindung im lebhaften Wasserdampfstrom abgeblasen. Der meist stark verharzte Rückstand wird mehrfach unter Zusatz von Thierkohle zunächst mit verdünntem Alkohol, dann mit Wasser ausgekocht und das erkaltete Filtrat mehrere Male mit Aether ausgeschüttelt, der Aetherrückstand

destillirt. Nachdem Wasser und Essigsäure übergegangen sind, steigt das Thermometer schnell und wird bei der Siedetemperatur der betreffenden Acetylverbindung constant. Erstarrt die Letztere, so lässt sie sich leicht durch Auftragen auf eine Thonplatte und demnächstiges Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol oder durch nochmalige Destillation reinigen. Die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *c*-Methylpyrrole ist bereits von Ciamician und Silber ausgeführt und in diesen Berichten XIX, 1408 beschrieben worden, doch sind die beiden Isomeren von ihnen nicht getrennt, sondern die ganze zwischen 140 und 153° siedende Pyrrolfraction gleichzeitig in Arbeit genommen worden. Im Allgemeinen sind ihre Angaben mit unseren Resultaten vollkommen im Einklang. Sie erhielten nämlich als Hauptproduct, wenn man von den gleichzeitig gebildeten *n*-Acetylverbindungen absieht, ein bei 85—86° schmelzendes und bei 240° siedendes *c*-Acetyl-*c*-Methylpyrrol, das sie aus theoretischen Gründen als aus dem bei 147—148° siedenden *α*-Methylpyrrol entstanden ansehen. Unsere Versuche haben diese Annahme lediglich bestätigt, denn wir haben dieselbe Verbindung aus dem *α*-Methylpyrrol erhalten. Zur weiteren Charakterisirung wurde sie mit Benzaldehyd und sehr verdünnter Kalilauge gekocht. Die Condensation geht ausserordentlich leicht von Statten, schon nach wenigen Minuten scheidet sich in der siedenden Flüssigkeit eine gelbe Krystallmasse aus, die schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol bei 193° schmilzt und diesen Schmelzpunkt auch nach weiteren Umkrystallisiren bewahrt. Sie fällt beim Erkalten in Gestalt schwefelgelber derber Krystallnadeln aus. Die Verbindung ist demnach mit *α*-Methylpyrrylcinnamylketon $(C_4H_2 . CH_3 . NH)CO . CH : CH . C_6H_5$ zu bezeichnen. Eine Analyse ergab das folgende Resultat:

0.2420 g ergaben 0.7078 g Kohlensäure und 0.1452 g Wasser, entsprechend 79.87 pCt. Kohlenstoff und 6.67 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}NO$	Gefunden
C	79.62	79.87 pCt.
H	6.16	6.67 »

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf das bei 142—143° siedende *β*-Methylpyrrol wurde als Hauptproduct, wenn man von der gleichzeitig gebildeten *n*-Acetylverbindung absieht, ein bei etwa 230—235° siedendes Oel erhalten, das in der Kältemischung vollständig erstarrte, aber schon bei etwa 25° wiederum flüssig wurde. Bei der Condensation mit Benzaldehyd stellte sich heraus, dass diese Verbindung in nicht unbeträchtlicher Menge *c*-Acetyl-*α*-methylpyrrol enthielt, denn es konnte mit grosser Leichtigkeit die oben beschriebene bei 193° schmelzende Verbindung isolirt werden. Das gleichzeitig gebildete *β*-Methylpyrrylcinnamylketon ist in Alkohol

leichter löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in Gestalt sehr hellgelber Blättchen, die bei 156—157° schmelzen. Die Analyse ergab das folgende Resultat:

0.2379 g lieferten 0.6972 g Kohlensäure und 0.1424 g Wasser, entsprechend 79.98 pCt. Kohlenstoff und 6.65 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO$		Gefunden
C	79.62	79.93 pCt.
H	6.16	6.65 »

Aus den vorstehenden Versuchen kann geschlossen werden, dass die im Dippel'schen Oele überhaupt nur in geringer Menge vorhandenen *o*-Methylpyrrole nach der angegebenen Methode, wenn man nicht über grössere Mengen verfügt, nur unvollkommen getrennt werden können, es gelingt nur das bei 147—148° siedende α-Methylpyrrol, das auch den Hauptbestandtheil der bei 140—153° siedenden Fraction ausmacht, in reinem Zustand zu gewinnen. Es kann demnach auch das aus dem β-Methylpyrrol dargestellte Dimethylindol (siehe diese Berichte XXI, 3440) offenbar nicht als ein reines Product angesehen werden, wenn auch die Umbildung des β-Methylpyrrols in das entsprechende Indolderivat, das sich durch seinen charakteristischen Skatolgeruch, welcher der isomeren Verbindung abgeht, kenntlich macht, nicht in Zweifel zu ziehen ist.

---

364. M. Dennstedt: Ueber die *o*-Dimethylpyrrole.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Man kannte von den vier durch die Theorie vorausgesagten *o*-Dimethylpyrrolen bisher nur zwei; nämlich erstens das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol, das von Knorr (diese Berichte XVIII, 1558) beim Schmelzen der Dimethylpyrrolmono- und der Dimethylpyrroldicarbonsäure und von Paal (diese Berichte XVIII, 2254) durch Erhitzen von Acetonylaceton mit alkoholischem Ammoniak dargestellt wurde und zweitens das $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol, das Knorr (s. Ann. Chem. Pharm. 236, 317) durch Verseifung des Dimethylpyrroldicarbonsäureesters erhielt. Endlich ist von Ciamician und Weidel (s. diese Berichte XIII, 78) schon im Jahre 1880 aus dem Dippel'schen Oel ein *o*-Dimethylpyrrol isolirt worden, das sowohl von Knorr, wie auch von Paal als mit dem $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol identisch gehalten wird hauptsächlich wohl wegen dem übereinstimmenden bei 165° liegenden Siedepunkt,

während die sonst angegebenen Reactionen, als allen Pyrrolen gemeinsam, nicht als ausschlaggebend angesehen werden können.

Am Schlusse des vergangenen Jahres (diese Berichte XXI, 3429) habe ich gezeigt, dass die aus dem *c*-Isopropylpyrrol und den beiden *c*-Methylpyrrolen durch Einwirkung von Salzsäure entstehenden condensirten Basen durch den Einfluss verdünnter Schwefelsäure in Indolabkömmlinge übergehen; dieser Uebergang setzt, wenn man die an jener Stelle entwickelten Anschauungen als richtig anerkennt, voraus, dass der α- und β-, resp. α' und β'-Wasserstoff in dem betreffenden Pyrrol nicht durch eine Alkylgruppe substituirt sei. Hauptsächlich um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, habe ich die folgenden Versuche unternommen, die sich vorläufig nur auf das $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol und das bei 165° siedende *c*-Dimethylpyrrol aus dem Dippel'schen Oele erstrecken.

$\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol.

In der dieser vorangehenden Mittheilung ist angegeben worden, dass sich die aus den *c*-Acetylverbindungen der Pyrrole durch Condensation mit Benzaldehyd leicht darstellbaren Cinnamylketone besonders für die Erkennung selbst geringer Mengen der einzelnen Pyrrole besonders eignen. Das *c*-Acetyl-$\alpha\beta'$-dimethylpyrrol ist von Magnanini[1]) dargestellt, die Condensation mit Benzaldehyd aber nicht ausgeführt worden. Um diese Lücke auszufüllen habe ich die Reaction mit mir von Hrn. Magnanini bereitwilligst zur Verfügung gestellter Substanz nachträglich angestellt. Die Reaction verläuft leicht und in normaler Weise, das $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrylcinnamylketon $(C_4H.\overset{\alpha}{C}H_3.\overset{\beta'}{C}H_3NH)\overset{\alpha'}{C}O.CH:CH.C_6H_5$ krystallisirt aus Alkohol in bei 188° schmelzenden gelben, stark glänzenden Blättchen, die bei der Analyse folgendes Resultat ergaben:

0.2528 g Substanz lieferten 0.7418 g Kohlensäure und 0.1630 g Wasser, entsprechend 80.03 pCt. Kohlenstoff und 7.16 pCt. Wasserstoff.

Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden
C	80.00	80.03 pCt.
H	6.67	7.16 »

Leitet man in das nach der Methode von Knorr dargestellte $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol in eitelätherischer Lösung trocknes Salzsäuregas ein, so zeigt sich zunächst eine geringe Trübung, dann scheiden sich in geringer Menge concentrisch gruppirte Krystallnadeln ab, die nach und nach zu einer braun gefärbten Flüssigkeit zerfliessen. Nach längerem Stehen erstarrt die Letztere zu einer glasigen Masse, die

[1]) Diese Berichte XXI, 2867.

nach dem Abgiessen des Aethers sich leicht und vollkommen in Wasser auflöst. Die wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid einen dunkelgelben, mit Pikrinsäure einen hellgelben, flockigen Niederschlag, beide Niederschläge sind unbeständig und lassen sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen; sie stellen aber jedenfalls die entsprechenden Doppelverbindungen eines methylirten Di- oder Tripyrrols dar. Auch diese Verbindung ist unbeständig, setzt man sie aus der salzsauren Lösung durch Alkali in Freiheit, so destillirt beim Uebertreiben mit Wasserdampf unverändertes oder zurückgebildetes $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol und nur zum Schluss der Destillation gehen sehr schwer und langsam in geringer Menge gelblich gefärbte Krystallblättchen über, die zwischen Fliesspapier abgepresst bei 45—50° schmelzen, sie lösen sich in verdünnter Salzsäure und diese Lösung giebt mit Platinchlorid und Pikrinsäure den oben beschriebenen ähnliche Niederschläge. Der grösste Theil dieser Base bleibt jedoch im Siedekolben als dunkelgelb gefärbte, harzige Masse zurück, die mit Aether ausgeschüttelt als braunes Oel hinterbleibt, nicht flüchtig ist, sondern beim Erhitzen vollständig verkohlt. Sowohl beim Liegen an der Luft, als auch beim Aufbewahren im ausgepumpten Exsiccator, sei es über Schwefelsäure oder Chlorcalcium, zerfliessen die oben erwähnten Krystallblättchen schon nach wenigen Stunden zu einem dunkel gefärbten Harz.

Wie vorausgesehen, konnte aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes kein Indolabkömmling gewonnen werden. Lässt man diese nämlich mit verdünnter Schwefelsäure stehen, so färbt sie sich allmählich dunkler, nach zwei Tagen hat sie eine bordeauxrothe Färbung angenommen, nach weiterem Stehen scheidet sich schliesslich eine schwarzbraune, harzige Masse ab. Behandelt man die saure Flüssigkeit mit Wasserdampf, so gehen nur Spuren des $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrols über, grössere Mengen, wenn man die Flüssigkeit alkalisch macht, auch hier zeigt sich zuletzt wieder die krystallisirte Base, deren Menge aber sehr gering ist, zumal wenn die Lösung zu lange mit verdünnter Schwefelsäure gestanden hatte. Jedenfalls findet sich unter den Destillationsproducten kein indolartiger Körper, ebensowenig im Kolbenrückstand; schüttelt man die zurückgebliebene alkalische Flüssigkeit mit Aether aus, filtrirt von ungelösten harzartigen Massen ab, so hinterbleibt nach Verdunsten derselben eine dunkelrothe, amorphe Substanz, die sich in verdünnter Salzsäure auflöst; die Indole lösen sich bekanntlich nur in concentrirter Salzsäure und fallen auf Zusatz von Wasser wieder aus.

Dimethylpyrrol aus dem Dippel'schen Oel.

Ueber das Verhalten des im Thieröl enthaltenen bei 165° siedenden Dimethylpyrrols beim Behandeln mit gasförmiger Salzsäure in eiteliitherischer Lösung ist bereits von mir in Gemeinschaft mit

Zimmermann (diese Berichte XX, 857) berichtet worden, es kam nur noch darauf an zu untersuchen, ob aus der dabei entstehenden Base ein Indol gebildet werde oder nicht. Das beim Einleiten von Salzsäure gebildete Salz löst sich nicht vollständig in Wasser auf; lässt man diese Lösung nach Zusatz weniger verdünnter Schwefelsäure einige Tage stehen, so scheidet sich allmählich ein schwarzbraunes Harz ab, während der ungelöste Theil des ursprünglichen Salzes unverändert in der Flüssigkeit zu bemerken ist. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf geht alsbald ein hellgelb gefärbtes, charakterisitisch riechendes Oel über, das alle wesentlichen Indolreactionen in ausgezeichneter Weise zeigt. Schüttelt man das Destillat mit Aether aus, trocknet mit Aetzkali, siedet den Aether ab und unterwirft das zurückbleibende Oel der Destillation, so geht dasselbe unter theilweiser Zersetzung bei 285° über; die folgenden analytischen Daten deuten auf ein Tetramethylindol $C_{12}H_{15}N$:

0.2491 g Substanz gaben 0.7584 g Kohlensäure und 0.1954 g Wasser, entsprechend 83.03 pCt. Kohlenstoff und 8.72 pCt. Wasserstoff.

0.2536 g Substanz gaben 19.2 ccm Stickstoff bei 738 mm und 13°, entsprechend 8.68 pCt.

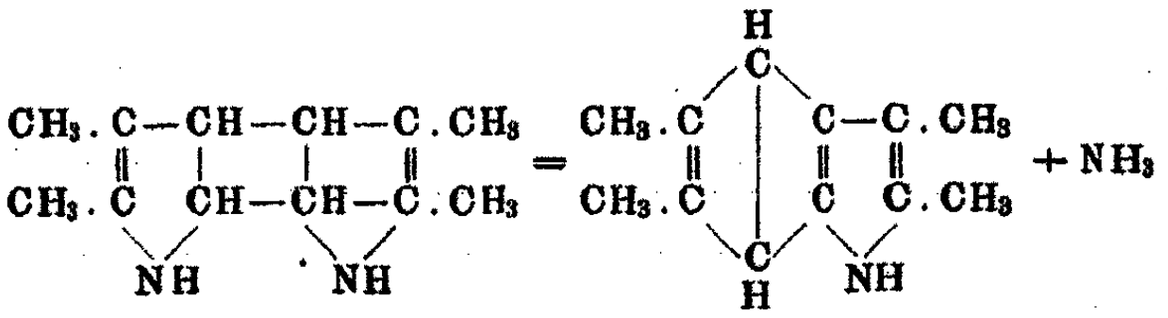
	Berechnet für $C_{12}H_{15}N$		Gefunden I.	II.	
C_{12}	144	83.24	83.03	—	pCt.
H_{15}	15	8.67	8.72	—	»
N	14	8.09	—	8.68	»
	173	100.00			

Das Tetramethylindol löst sich in concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder ausgefällt. Bringt man eine Lösung in Benzol mit einer benzoligen Pikrinsäurelösung zusammen, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelroth, aber erst beim vollständigen Verdunsten des Benzols scheidet sich das pikrinsaure Salz in glänzenden, granatrothen Nadeln ab, die gegen 100° unter Zersetzung schmelzen.

Dass man es in der That mit einem Indolabkömmling zu thun hat, wird ferner durch die Bildung des entsprechenden Dihydrochinolins bei der Einwirkung von Jodmethyl bewiesen. Erhitzt man 1 Theil Tetramethylindol mit 1 Theil Methylalkohol und $2^1/_2$ Theil Jodmethyl 15 Stunden im geschlossenen Rohr auf 120°, nimmt das Reactionsproduct mit Wasser auf und destillirt im Wasserdampfstrom, bis das Destillat nicht mehr trübe erscheint, macht dann alkalisch und setzt die Destillation fort, so geht ein hellgelbes, chinolinartig riechendes Oel über, das die charakteristischen Reactionen der Dihydrochinoline aufweist, d. h. das Oel nimmt an der Luft allmählich eine prachtvolle, rosenrothe Färbung an, es löst sich in verdünnter Salzsäure leicht und vollkommen auf und aus dieser Lösung fällt nach

Zusatz concentrirter Salzsäure Eisenchlorid das charakteristische goldgelbe Doppelsalz. Die salzsaure Lösung giebt ferner mit Quecksilberchlorid einen hellgelben und ebenso mit Pikrinsäure einen gelben Niederschlag.

Diese Umwandlung des bei 165° siedenden Dimethylpyrrols aus dem Dippel'schen Oel, macht es wahrscheinlich, dass in der betreffenden Fraction, vielleicht neben dem $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol (siehe auch die folgende Mittheilung) das $\alpha\beta$-Dimethylpyrrol enthalten ist. Die Bildung des Tetramethylindols aus dem Tetramethyldipyrrol würde sich in folgender Weise veranschaulichen lassen:



Man würde demnach diese Verbindung zu bezeichnen haben als:

$\alpha\beta$ 3 . 4-Tetramethylindol

oder

Pr . 2 . 3 . B . 3 . 4-Tetramethylindol.

---

365. M. Dennstedt: Ueber die im Dippel'schen Oel enthaltenen *c*-Dimethylpyrrole.

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 24. Juli.)

Aus dem Dippel'schen Oel ist bisher nur ein einziges Dimethylpyrrol isolirt worden, ich glaube durch die in der vorhergehenden Mittheilung beschriebenen Versuche wahrscheinlich gemacht zu haben, dass in ihm das $\alpha\beta$-Dimethylpyrrol enthalten ist, ob sich darin das denselben Siedepunkt zeigende $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol ebenfalls vorfindet, muss durch weitere Versuche entschieden werden. Noch ein anderer Umstand scheint mir für das Vorhandensein des $\alpha\beta$-Dimethylpyrrols zu sprechen. Bei der Einwirkung des Essigsäureanhydrids auf das Pyrrol und seine Homologen tritt die Acetylgruppe verhältnissmässig leicht an Stelle von Methinwasserstoff ein, immer sind es aber nur ein, höchstens zwei Wasserstoffatome, die auf diese Weise substituirt werden, und Ciamician hat durch eine grosse Reihe sorgfältiger und

mühsamer Versuche wahrscheinlich gemacht, dass in diesen Verbindungen nur die dem Stickstoff zunächst stehenden Kohlenstoffatome mit der Acetylgruppe in Verbindung treten. Schon vor längerer Zeit haben auch Zimmermann und ich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid auf *o*-Acetylpyrrol und *o*-Diacetylpyrrol unter mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen und unter Verwendung verschiedener Condensationsmittel ein *o*-Tri- oder *o*-Tetraacetylpyrrol darzustellen stets mit negativem Erfolge versucht, so dass in der That der Eintritt der Acetylgruppe an die β-Kohlenstoffatome des Pyrrolkernes nicht stattzufinden scheint. Nur eine einzige Angabe steht dieser Annahme entgegen; es ist die Bildung eines *n*-Benzyltetraacetylpyrrols bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf *n*-Benzylpyrrol, wie sie von L. Lichtenstein (diese Berichte XIV, 934) beschrieben wird. Diese Verbindung scheint jedoch etwas problematischer Natur zu sein, Lichtenstein selbst drückt sich über dieselbe nur zaghaft aus und Ciamician und Silber, welche die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf *n*-Benzylpyrrol studirt haben, gelangten nur zu einem *n*-Benzyl-*o*-diacetylpyrrol (diese Berichte XX, 1370). Ist nun in dem bei 165° siedenden Dimethylpyrrol aus dem Thieröl das $\alpha\beta$-Dimethylpyrrol enthalten, so muss aus demselben eine *o*-Acetylverbindung zu gewinnen sein, während das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol eine solche nicht liefern dürfte. Diese letzte Annahme wird selbstverständlich noch mit dem synthetischen $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol zu prüfen sein. Von Weidel und Ciamician wurde im Jahre 1880 (siehe diese Berichte XIII, 78) bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Dimethylpyrrol aus dem Thieröl nur ein *n*-Acetyldimethylpyrrol erhalten. Im Jahre 1886 wurden diese Versuche von Zimmermann und mir wiederholt (s. diese Berichte XIX, 2195) und eine bei 83—85° schmelzende Verbindung gewonnen, die wir, obwohl die erhaltene Menge zu einer näheren Untersuchung nicht ausreichte, für die gesuchte *o*-Acetylverbindung ansprachen. Von Neuem aufgenommene Versuche haben mich nun belehrt, dass diese Annahme eine irrige war, die bei 83—85° schmelzende Verbindung war jedenfalls nichts Anderes als das später von Ciamician und Silber dargestellte *o*-Acetyl-α-methylpyrrol (siehe diese Berichte XIX, 1408), das bei 85—86° schmilzt und das seine Entstehung einer geringen Menge von in dem verarbeiteten Dimethylpyrrol noch enthaltenem α-Methylpyrrol verdankte. Das *o*-Acetyldimethylpyrrol wurde von uns hauptsächlich deshalb übersehen, weil wir überzeugt waren, die gesuchte Verbindung müsse ein fester Körper sein und sein Siedepunkt höher als der der entsprechenden *n*-Acetylverbindung liegen. Lässt man das Essigsäureanhydrid mit Natriumacetat im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf ca. 190° einwirken, nimmt das Reactionsproduct mit heissem Wasser auf und destillirt im lebhaften Dampfstrom, so geht haupt-

sächlich die von Weidel und Ciamician beschriebene, einen wenig constanten Siedepunkt zeigende *n*-Acetylverbindung über; auffallend ist die verhältnissmässig grosse Menge dieser Verbindung, die vielleicht durch das gleichfalls in der betreffenden Fraction enthaltene $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol, das keine *c*-Acetylverbindung bildet, begründet ist. Wird nun der Kolbenrückstand 3—4mal mit Aether ausgeschüttelt, der Aether verdampft und der Rückstand destillirt, so steigt das Thermometer, nachdem Wasser und Essigsäure übergegangen sind, sofort auf 250°, und die ganze Menge geht bis auf einen kleinen theerartigen Rückstand zwischen 250 und 260° über. Das so gewonnene gelbgefärbte dickflüssige Oel zeigt nicht im Mindesten mehr den so charakteristischen Geruch der *n*-Acetylpyrrole, sondern einen dem *c*-Acetylpyrrol sehr ähnlichen Geruch, wird in der Kältemischung wohl zähflüssig, ist aber nicht zum Erstarren zu bringen. Dass man es mit der gesuchten *c*-Acetylverbindung zu thun hat, geht daraus hervor, dass es eine Silberverbindung und ein Condensationsproduct mit dem Benzaldehyd liefert. Zur Darstellung des Silbersalzes löst man in Alkohol, verdünnt mit Wasser, giebt einige Tropfen Ammoniak und eine wässerige Lösung von Silbernitrat hinzu, sofort entsteht ein weisser krystallinischer Niederschlag, der erst nach längerem Stehen am Licht sich dunkel und endlich schwarz färbt. Eine Silberbestimmung bestätigte die Zusammensetzung $C_8H_{10}NOAg$, die Formel verlangt 44.18 pCt. Silber, gefunden wurde 44.42 pCt.

Das Dimethylpyrrylcinnamylketon, $(C_4H.CH_3.CH_3.NH).CO.CH:CH.C_6H_5$, ist leicht durch Aufkochen mit Benzaldehyd und verdünnter Kalilauge darzustellen. Es krystallisirt aus siedendem Alkohol in gelben Blättchen oder Nadeln, die bei 166° schmelzen und bei der Analyse das folgende Resultat ergaben:

0.2620 g Substanz lieferten 0.7720 g Kohlensäure und 0.1734 g Wasser, entsprechend 30.36 pCt. Kohlenstoff und 7.35 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden
C	80.00	80.36 pCt.
H	6.67	7.35 »

War nun durch die vorstehenden Versuche das Vorhandensein des $\alpha\beta$-Dimethylpyrrols im Thieröl wahrscheinlich gemacht, dasjenige des $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrols nicht ausgeschlossen, so erschien es von Wichtigkeit, auch das bei 171° siedende $a\beta'$-Dimethylpyrrol und das noch unbekannte $\beta\beta'$-Dimethylpyrrol im Dippel'schen Oel aufzusuchen. In der That hatte sich bei der weiteren Verarbeitung der zwischen 160 und 170° siedenden Pyrrolfraction eine geringe Menge eines Pyrrols vom Siedepunkt 171—172° angesammelt und in der schon vor einigen Jahren von Zimmermann und mir (siehe diese Berichte XIX, 2200) gewonnenen, bei 155° siedenden Pyrrolfraction

konnte das $\beta\beta'$-Dimethylpyrrol vermuthet werden. Der Versuch hat diese Annahme nicht bestätigt.

Die zuletzt erwähnte Fraction, die nach sorgfältigem Trocknen vom ersten bis letzten Tropfen bei 154—156° überging und bei mehreren Analysen annähernd auf ein Dimethylpyrrol stimmende Zahlen lieferte, hat sich trotzdem als ein Gemisch des bei 147—148° siedenden α-Methylpyrrols und des bei 165° siedenden Dimethylpyrrols herausgestellt. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid wurde ein α-Acetylpyrrol erhalten, das schon bei gewöhnlicher Temperatur theilweise erstarrte, aber auch in der Kältemischung nicht vollständig fest wurde. Der festwerdende Theil erwies sich als das bei 85—86° schmelzende α-Acetyl-α-methylpyrrol und mit Leichtigkeit konnten durch Einwirkung von Benzaldehyd auf das Gemisch sowohl das bei 193° schmelzende α-Methylpyrrylcinnamylketon, als auch das bei 166° flüssig werdende Dimethylpyrrylcinnamylketon isolirt werden.

Die bei 171°—172° siedende Fraction gab bei der Analyse Zahlen, die eher auf ein Trimethylpyrrol schliessen lassen, es lieferten nämlich:

0.1565 g Substanz, 0.4418 g Kohlensäure und 0.1344 g Wasser entsprehend 76.99 pCt. Kohlenstoff und 9.54 pCt. Wasserstoff.

0.1542 g ferner 18.3 ccm Stickstoff bei 766.3 mm und 17° entsprechend 13.88 pCt. Stickstoff.

Ber. für $C_7H_{11}N$		Gefunden I.	II.	Ber. für C_6H_9N
C	77.07	76.99	—.	75.79 pCt.
H	10.09	9.54	—	9.47 »
N	12.84	—	13.88	14.74 »

Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid konnte eine α-Acetylverbindung erhalten, aber wegen der geringen Menge nicht in reinem Zustand dargestellt werden. Sie wurde deshalb sofort mit Benzaldehyd condensirt und auf diese Weise ein in hellgelben Blättchen krystallisirendes Cinnamylketon erhalten, das bei 142° schmolz und bei der Analyse Zahlen lieferte, die wohl auf ein Trimethylpyrrylcinnamylketon, $(C_4CH_3 . CH_3 . CH_3 . NH) . CO . CH:CH . C_6H_5$, hindeuten:

0.2628 g Substanz gaben 0.7725 g Kohlensäure und 0.1830 g Wasser entsprechend 80.17 pCt. Kohlenstoff und 7.74 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{16}H_{17}NO$		Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$
C	80.33	80.17	80.00 pCt.
H	7.12	7.74	6.67 »

Ich glaube selbstverständlich nicht, durch diese Versuche im Thieröl die Gegenwart eines bei 171—172° siedenden Trimethylpyrrols mit Sicherheit nachgewiesen zu haben, und das um so weniger,

als schon vor einer Reihe von Jahren von Ciamician und mir (siehe diese Berichte XIV, 1338) aus den höheren Pyrolen drei Fractionen bei 180—182°, 188—190° und 190—193° siedend, ebenfalls von der Zusammensetzung $C_7H_{11}N$ aufgefunden worden sind, während die Theorie nur zwei *o*-Trimethylpyrrole voraussagt, die Gegenwart anderer Alkylpyrrole aber nicht sehr wahrscheinlich erscheint. Noch besonders hervorgehoben zu werden verdient, dass das ebenfalls bei 142° schmelzende aus dem bei 173—175° siedenden *o*-Isopropylpyrrol dargestellte *o*-Isopropylpyrrylcinnamylketon mit der obigen Verbindung isomer, aber nicht identisch ist. Obwohl ich Hrn. Dr. Fock nur wenige, schlecht ausgebildete Krystalle zur Verfügung stellen konnte, war er doch in der Lage die vermuthete Identität beider Verbindungen auszuschliessen, wie aus den folgenden Daten, für welche ich dem stets hilfbereiten Freunde aufrichtig dankbar bin, hervorgeht.

»System: rhombisch.

$$a : b : c = 0.7655 : 1 : ?$$

Beobachtete Formen:

$$m = \{110\} \infty P$$

$$a = \{100\} \infty \bar{P} \infty \text{ und}$$

$$b = \{010\} \infty \breve{P} \infty$$

Die Krystalle bilden feine Nadeln oder dünne nach der Verticalaxe verlängerte Blättchen, an deren Enden Flächen nicht aufgefunden werden konnten.

Beobachtet:

$$m : m = (110) : (1\bar{1}0) = 74° 52'.$$

Auslöschungsrichtung des Lichtes parallel den Kanten. Nähere Untersuchung wegen der sehr geringen Grösse und Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Hiernach kann die Substanz nicht mit dem früher als *c*-Isopropylcinnamylpyrrol beschriebenen Körper (siehe diese Berichte XX, 853) identificirt werden, denn dieses besitzt einen Prismenwinkel von 70° 0'.

Die Differenz von 4° 52' entspricht wohl dem Gesetz der Morphotropie, wie es zwischen zwei Verbindungen von der angegebenen Zuammensetzung vermuthet werden muss.«

Die vorstehenden Versuche zeigen noch manche Lücke, die in der Umständlichkeit der Darstellung und der Schwierigkeit der Reinigung des Ausgangmaterials Entschuldigung finden mögen, ich

hoffe einige derselben mit einer grösseren Menge eines höher siedenden Thieröls, das mir von der Firma Kalle & Co. in Biebrich a/Rh. bereitwilligst zur Verfügung gestellt wurde, ausfüllen zu können.

Der erwähnten Firma spreche ich für ihre mir vielfach erwiesene Freundlichkeit auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank aus.

---

366. W. Eschweiler: Zur Bestimmung des Formaldehydes durch Titriren mit Ammoniak.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Im letzten Hefte dieser Berichte[1]) hat G. Lösekann darauf aufmerksam gemacht, dass man beim Titriren von Formaldehyd mit Ammoniak dem Umstande Rechnung tragen müsse, dass das sich bildende Hexamethylenamin eine einsäurige Base ist und daher einen Theil der Säure in Anspruch nimmt, durch deren Verbrauch die Menge des überschüssigen Ammoniaks ermittelt wird. Das verschwundene Ammoniak betrage für 6 Moleküle Formaldehyd scheinbar nicht 4 sondern 3 Moleküle, da ein Molekül der zum Zurücktitriren dienenden Säure durch das entstandene Hexamethylenamin neutralisirt werde.

Diese Angabe ist richtig, falls man, wie es Lösekann that, Methylorange oder Cochenille als Anzeiger benutzt, wendet man dagegen Lackmus als Indicator an, so muss man wie Legler rechnen[2]), darf also für die Basicität des Hexamethylenamins keine Säure in Rechnung bringen.

1 g Hexamethylenamin wurde in Wasser gelöst und mit Lackmus gefärbt. Der erste Tropfen einer viertel normalen Schwefelsäure (20 g SO_3 im Liter haltend) färbte die Lösung deutlich roth. Wie Lackmus verhält sich Phenolphtaleïn, während Congoroth und Tropaeolin wie Methylorange wirken.

Nach Legler erfolgt die Umsetzung zwischen Formaldehyd und Ammoniak sofort und ist nach ganz kurzer Zeit beendet. Ich fand, dass bei Anwendung eines etwa einprocentigen Ammoniakwassers ein ein- bis zweitägiges Stehen der Mischung oder kurzes Erwärmen auf 100° zur Vollendung der Reaction erforderlich war, wie nachstehende Versuche zeigen.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1565.

[2]) Diese Berichte XVI, 1333.

1 ccm Formaldehyd von 17.4 pCt. wurde mit 10 ccm Ammoniakwasser (11.3 g Ammoniak im Liter) zusammengestellt. Durch Färben mit Lackmus und Titriren mit obiger Schwefelsäure ergab sich der Gehalt an Formaldehyd:

a) bei Zimmerwärme:

nach	2	6	14 Stunden	1—2 Tagen	5 Tagen
zu	14.91	15.72	15.99	17.69	17.41 pCt.

b) nach einstündigem Erwärmen auf 35—40°: 16.31 16.68 16.39

dagegen nach einstündigem Erwärmen auf 100°: 17.20 pCt.

Hannover. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule. Abtheilung des Prof. Kraut.

---

367. Emil Fischer: Ueber einige Reactionen des Phenylhydrazins und Hydroxylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Auf die grosse Aehnlichkeit des Hydroxylamins mit den Hydrazinen habe ich früher wiederholt hingewiesen. Ich erinnere an die leichte Oxydirbarkeit, an das ähnliche Verhalten gegen Aldehyde und Ketone, salpetrige Säure und Diazoverbindungen.

Man darf daher erwarten, dass die meisten Reactionen, welche bei den Hydrazinen beobachtet sind, auf das Hydroxylamin übertragen werden können, und dass dasselbe auch im umgekehrten Sinne möglich sein wird.

Die nachfolgenden Versuche liefern dafür einige Beispiele.

Das Hydroxylamin ist ausgezeichnet durch seine leichte Verbindbarkeit mit Blausäure [1]). Ein ähnliches Product entsteht unter den richtigen Bedingungen aus Blausäure und Phenylhydrazin.

Umgekehrt ist längst eine Verbindung des Phenylhydrazins mit Cyan [2]) bekannt. Der Versuch hat gezeigt, dass das letztere sich unter den gleichen Bedingungen mit dem Hydroxylamin verbindet.

---

[1]) Lossen u. Schifferdecker, Ann. Chem. Pharm. 166, 295.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 138.

Aehnlich dem Ammoniak und den gewöhnlichen Aminbasen reagirt das Phenylhydrazin sehr energisch mit den Isocyansäureäthern und den Senfölen; dasselbe gilt für das Hydroxylamin.

Cyan und Hydroxylamin.

Cyangas wird durch eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von wässerigem Hydroxylamin in reichlicher Menge absorbirt. Unterbricht man das Einleiten des Gases, sobald ein weisser Niederschlag entsteht und verdampft dann die Lösung, so bleibt die neue Verbindung als farblose Krystallmasse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden kann.

Da dieselbe in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so kann man statt der Lösung von freiem Hydroxylamin, deren Bereitung aus dem Sulfat immerhin einige Mühe macht, auch direct salzsaures Hydroxylamin und Natronlauge in Anwendung bringen. Daraus ergiebt sich folgendes bequemes Verfahren:

Salzsaures Hydroxylamin wird in der gleichen Menge Wasser gelöst und mit der für die Bindung der Salzsäure berechneten Menge Kalilauge versetzt. Leitet man in diese durch Eiswasser gekühlte Lösung unter dauerndem Umschütteln einen lebhaften Strom von Cyangas, so beginnt sehr bald die Abscheidung von farblosen Krystallen. Dieselben werden nach einiger Zeit abfiltrirt, und das Filtrat von neuem mit Cyan behandelt, bis an Stelle der Krystalle der schon oben erwähnte, weisse amorphe Niederschlag entsteht.

Die Ausbeute beträgt dann etwa 40 pCt. vom angewandten Hydroxylaminsalz; einmaliges Umkrystallisiren des Rohproducts aus heissem Wasser genügt, um ein völlig reines Präparat zu gewinnen.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_2H_6N_4O_2$.

I. 0.2354 g gaben 0.1765 g Kohlensäure und 0.1108 g Wasser.

II. 0.1112 g gaben 47.5 ccm Stickstoff bei 22° und 749 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_6N_4O_2$
C	20.45	20.34 pCt.
H	5.23	5.08 »
N	47.61	47.46 »

Sie entsteht mithin nach der Gleichung:

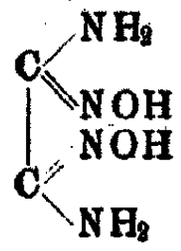
$$(CN)_2 + 2\,NH_3O = C_2H_6N_4O_2.$$

Nach ihrem ganzen Verhalten gehört dieselbe in die Classe der Amidoxime, welche Tiemann[1]) und seine Mitarbeiter aus den gewöhnlichen Nitrilen und Hydroxylamin in grösserer Zahl dargestellt und ausführlich untersucht haben.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 128 etc.

Ich gebe ihr deshalb die Formel:



und nenne sie Oxalamidoxim.

Sie schmilzt nicht ganz constant gegen 200° unter Gasentwicklung. In heissem Wasser ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten sofort in farblosen, dicken Prismen. In Alkohol ist sie selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich, und noch weniger wird sie von Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen.

Sie ist zugleich Säure und Base; von Alkalien wird sie in der Kälte sofort gelöst und durch Essigsäure wieder ausgefällt. In verdünnter Salzsäure ist sie leicht löslich, dagegen wird sie von concentrirter Salzsäure nur in der Wärme in grösserer Menge gelöst, und beim Erkalten fällt dann das Hydrochlorat in langen, farblosen Prismen aus. Aus der Lösung in warmer, verdünnter Schwefelsäure krystallisirt das Sulfat beim Erkalten ebenfalls in langen Prismen.

Die wässerige Lösung des Oxalamidoxims giebt mit Fehling'scher Lösung einen rothbraunen, amorphen Niederschlag einer Kupferverbindung, welche sehr charakteristisch ist. In sehr verdünnter Lösung entsteht zunächst eine rothbraune Färbung, und der Niederschlag bildet sich erst beim Erwärmen.

Durch einstündiges Erhitzen mit 20procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade wird das Amidoxim völlig zersetzt; beim Verdampfen der Lösung bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher zum grössten Theil aus Oxalsäure, Salmiak und salzsaurem Hydroxylamin besteht. In kleinerer Menge enthält derselbe eine Verbindung, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und der näheren Untersuchung bedarf.

In heissem Essigsäureanhydrid löst sich das Oxalamidoxim in reichlicher Menge. Beim Erkalten fallen farblose Krystalle aus, welche bei 184° unter Gasentwickelung schmelzen und das Diacetylderivat sind. Wird das letztere mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so verliert es zwei Moleküle Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $C_6H_8N_4O_2$, welche aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, bei 165—167° schmilzt und höchst wahrscheinlich in die Klasse der von Tiemann entdeckten Azoxime gehört.

Ueber beide Verbindungen wird später Hr. Th. Wagner ausführlicher berichten.

Merkwürdig ist das Verhalten des Oxalamidoxims gegen überschüssiges Cyangas. Leitet man in seine verdünnte, kalte, wässerige Lösung unter Umschütteln Cyan ein, so entsteht sehr bald ein farbloser, amorpher, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag. Derselbe ist keine einheitliche Verbindung und konnte auch nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Verschiedene Analysen gaben wechselnde Zahlen, welche am nächsten auf eine Verbindung von gleichen Molekülen Oxalamidoxim und Dicyan stimmen.

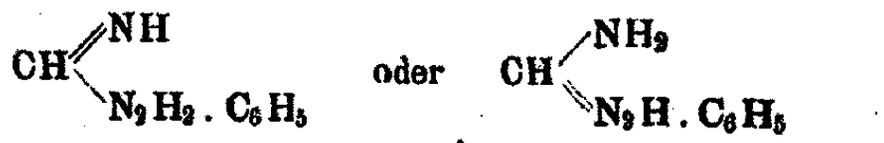
Durch Kochen mit Wasser wird das Product unter Gasentwicklung und völliger Zersetzung gelöst, wobei neben anderen Substanzen Oxalamidoxim zurück gebildet wird.

Wie leicht begreiflich und oben schon erwähnt, entsteht dasselbe unlösliche Product bei der Bereitung des Oxalamidoxims, wenn überschüssiges Cyan zur Wirkung gelangt.

Phenylhydrazin und Cyanwasserstoff.

Während das Hydroxylamin nach den Beobachtungen von Lossen sich ausserordentlich leicht mit der Blausäure verbindet, reagirt die letztere mit dem Phenylhydrazin viel langsamer und in keineswegs einfacher Weise. Unter den später angegebenen Bedingungen gelingt es aber doch, ein Product zu gewinnen, welches die Zusammensetzung $C_7H_9N_3$ besitzt und mithin aus gleichen Molekülen Hydrazin und Cyanwasserstoff entsteht.

Wahrscheinlich ist die Verbindung ähnlich den Amidinen nach der Formel



constituirt.

Ich nenne sie nach dem Vorgang von Pinner Methenylphenylazidin. Wie es scheint, ist dieselbe das niedere Homologe der Verbindung, welche Pinner[1]) aus Acetimidoäther und Phenylhydrazin gewann, aber nur in Form ihres salzsauren Salzes unter dem Namen Aethenylphenylazidin beschrieb.

Zur Bereitung des Methenylphenylazidins werden 10 g Phenylhydrazin, 5 g Wasser und 2 ccm wasserfreier Blausäure im geschlossenen Rohr 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus der vorher klaren, schwach gelben Lösung hat sich dann ein dunkelbraunes Oel abgeschieden, in welchem Krystalle eingebettet sind; die Menge der letzteren vermehrt sich bei mehrstündigem Stehen in der Kälte.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 2003.

Dieselben werden auf der Pumpe filtrirt und durch Waschen mit Alkohol und Aether vom anhaftenden Oel befreit. Das Oel enthält viel Anilin und unverändertes Phenylhydrazin.

Die Menge der Krystalle beträgt nicht mehr als 5 pCt. des angewandten Hydrazins. Dieselben wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

I. 0.0836 g gaben 0.1918 g Kohlensäure und 0.0521 g Wasser.

II. 0.2119 g gaben 0.4834 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.

III. 0.1473 g gaben 41.2 ccm Stickstoff bei 21° und 745 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_7H_9N_3$
C	62.57	62.22	—	62.22 pCt.
H	6.95	6.50	—	6.67 »
N	—	—	31.20	31.11 »

Die Verbindung schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether und Benzol schwer löslich, in heissem Alkohol verhältnissmässig leicht löslich.

Sie löst sich in stark verdünnter Salzsäure beim Kochen in reichlicher Menge mit gelber Farbe; beim Erkalten fällt das Hydrochlorat in feinen büschelförmig vereinigten, schwach gelben Nadeln aus. Das Nitrat ist in heissem Wasser leichter löslich als das Hydrochlorat und krystallisirt ebenfalls in feinen, gelben Nadeln. Aus der Lösung der Salze fällt Alkali die Base als farblosen, amorphen Niederschlag, welcher beim Kochen körnig wird. Die Base reducirt in alkoholischer Lösung ammoniakalische Silberlösung.

Versetzt man ihre Lösung in verdünnten Mineralsäuren mit Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein Nitrosamin als flockiger Niederschlag aus; dasselbe ist unlöslich in Säuren und zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylcyanat und Phenylsenföl.

Während das Hydroxylamin nach den Angaben von Lossen mit Cyansäure ausserordentlich leicht zu einem Harnstoff zusammen tritt, bietet die Bereitung der phenylirten Harnstoffabkömmlinge etwas grössere Schwierigkeiten, wie folgende von Hrn. von der Kalle ausgeführte Versuche zeigen.

Phenylcyanat mit einer kalten, wässerigen Lösung von Hydroxylamin geschüttelt, verwandelt sich sehr bald in eine weisse, krystallinische Masse. Dieselbe ist aber nicht der einfache Harnstoff, sondern entsteht aus zwei Molekülen Phenylcyanat und einem Molekül Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5CNO + NH_3O = C_{14}H_{13}N_3O_3.$$

Sie ist unlöslich in Alkalien und reducirt die Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht.

Um den einfachen Harnstoff $C_6H_5.NH.CO.NH_2O$ zu erhalten, muss man einen grossen Ueberschuss von Hydroxylamin anwenden und das Phenylcyanat tropfenweise zusetzen. Derselbe schmilzt bei 140°, ist in Alkali löslich und reducirt die Fehling'sche Lösung.

Die Einwirkung von Phenylsenföl auf Hydroxylamin ist bereits von R. Schiff[1]) untersucht worden; derselbe fand, dass dabei aller Schwefel des Senföls abgeschieden wird.

Diese Zersetzung wird indessen ganz vermieden, wenn man das Phenylsenföl mit einer sorgfältig gekühlten, wässrigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin schüttelt. Es verwandelt sich dann in eine farblose Krystallmasse des Phenyloxysulfoharnstoffs $C_6H_5.NH.CS.NH_2O$; derselbe schmilzt bei 108° unter Zersetzung und löst sich leicht und ohne Veränderung in kalten Alkalien. Beim Kochen der alkalischen Lösung wird er dagegen völlig zersetzt und liefert dabei eine reichliche Menge von Phenylcyanamid.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kohlenoxysulfid, Chlorkohlensäureäther und Phosgengas.

Die nachfolgenden Versuche sind von Hrn. G. Heller ausgeführt.

Kohlenoxysulfid erzeugt in einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $COS.(C_6H_5N_2H_3)_2$ hat.

Wird die Verbindung im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt, so erfährt sie eine complexe Zersetzung.

Als Producte derselben wurden Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Anilin, Diphenylharnstoff und endlich Diphenylcarbazid $(C_6H_5N_2H_2)_2CO$ erhalten, welches Skinner und Ruhemann[2]) bereits auf anderen Wege gewonnen haben. Die Verbindung schmilzt bei 163—164°, also 12° höher, als letztere angeben.

Aehnlich dem Diphenylsulfocarbazid wird dasselbe von alkoholischem Kali mit rother Farbe gelöst und gleichzeitig in die um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung $C_{13}H_{12}N_4O$ verwandelt. Diese bildet rothgelbe Nadeln, welche bei 157° unter Zersetzung schmelzen.

Fügt man ein Molekül Chlorkohlensäureester zu zwei Molekülen Phenylhydrazin, welches mit Aether verdünnt ist, so entsteht neben salzsaurem Phenylhydrazin die Verbindung $C_6H_5NH.NH.COOC_2H_5$. Sie entspricht dem Urethan, schmilzt bei 86—87° und destillirt theil-

[1]) Diese Berichte IX, 574.
[2]) Diese Berichte XX, 3372.

weise unzersetzt. Durch Quecksilberoxyd wird sie in die entsprechende Azoverbindung verwandelt.

Kohlenoxychlorid wirkt ebenfalls sehr energisch auf eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin. Dabei entsteht neben salzsaurem Hydrazin das oben erwähnte Diphenylcarbazid und ferner noch eine hochschmelzende Substanz, welche noch nicht analysirt ist.

368. Ferd. Tiemann: Ueber das Amidoxim der Oxalsäure (Oxalendiamidoxim).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium .No. DCCXXXVI.]

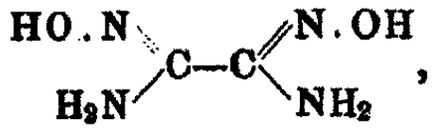
(Eingegangen am 12. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die vorstehende Mittheilung des Hrn. E. Fischer veranlasst mich zu den folgenden Bemerkungen:

Auch im hiesigen Laboratorium sind im Verlauf der letzten Jahre weitere Versuche mit Amidoximen und Azoximen angestellt worden. Die dabei erhaltenen Resultate sind zum grossen Theil bereits in Dissertationen niedergelegt; ich beabsichtige, darüber in dieser Zeitschrift demnächst im Zusammenhang zu berichten. Unter den bezüglichen Arbeiten befinden sich auch einige, bei welchen wir dem Amidoxim der Oxalsäure begegnet sind.

Die betreffende Verbindung (Oxalendiamidoxim) lässt sich ausser auf dem von E. Fischer angegebenen Wege auch erhalten, wenn man Cyangas zunächst durch eine aromatische Base (Anilin, Toluidin u. s. f.) fixirt und Hydroxylamin bezw. salzsaures Hydroxylamin auf die entstandene Cyanverbindung einwirken lässt.

Wenn man z. B. in die Auflösung von 50 Th. salzsauren Hydroxylamins in 500 Th. 90procentigen Alkohols allmählich 100 Th. Cyananilin einträgt, so geht dasselbe sofort in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich roth. Fügt man nun, ohne zu erwärmen, die zur Bindung der vorhandenen Salzsäure erforderliche Menge Natriumcarbonat hinzu, so scheidet sich nach dem Durchschütteln Kochsalz ab. Aus der davon abfiltrirten, freies Anilin enthaltenden Flüssigkeit krystallisirt bei mehrstündigem Stehen das gebildete:

Oxalendiamidoxim, 

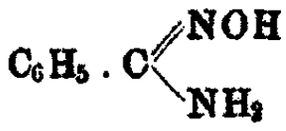
ziemlich vollständig aus und ist durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in langen,

blendend weissen, concentrisch gruppirten Spiessen zu erhalten, welche um 195° (uncorr.) etwas unregelmässig schmelzen.

Die Eigenschaften des Amidoxims der Oxalsäure sind im hiesigen Laboratorium genau ebenso gefunden worden, wie sie E. Fischer angiebt. Wie alle Amidoxime bildet das Oxalendiamidoxim sowohl mit Säuren als auch mit Basen wohlcharakterisirte salzartige Verbindungen. Es giebt mit Fehling'scher Lösung beim Erwärmen den für Amidoxime charakteristischen schmutzigen Kupferniederschlag und wird in Lösung wie die meisten Körper, welche eine freie Oximidgruppe enthalten, durch Eisenchlorid roth gefärbt. Bei der Einwirkung von Säureanhydriden entstehen die entsprechenden Azoxime.

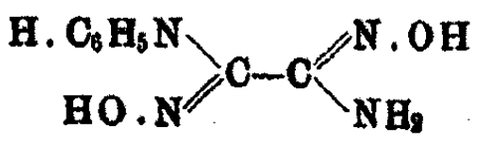
Bei der Bezeichnung der Amidoxime der einbasischen Säuren ist dem Wort: Amidoxim einfach der Name des darin vorhandenen Kohlenwasserstoffrestes vorgesetzt und z. B. das Amidoxim der Essigsäure

Aethenylamidoxim, das Amidoxim der Benzoësäure



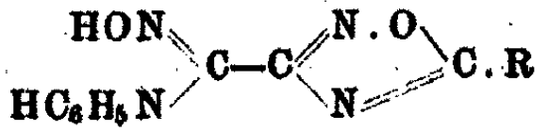
Benzenylamidoxim genannt worden. Dieses Nomenclaturprincip liess sich nicht wohl auf die von zweibasischen Säuren abzuleitenden Diamidoxime ausdehnen. Ich habe daher bei der Bezeichnung dieser Körper dem Worte: Diamidoxim das um die Silbe: »en« verlängerte Stammwort der betreffenden zweibasischen Säure vorgesetzt und dementsprechend das vor einigen Jahren von F. Sembritzki dargestellte, in diesen Berichten noch nicht veröffentlichte Diamidoxim der Bernsteinsäure Succinendiamidoxim, das neuerdings von J. Biedermann genau untersuchte, aus dem Trimethylendicyanid dargestellte, ebenfalls noch nicht veröffentlichte Diamidoxim der Glutarsäure Glutarendiamidoxim genannt und muss folgerichtig das Diamidoxim der Oxalsäure als Oxalendiamidoxim bezeichnen.

Wenn man bei der beschriebenen Darstellung des Oxalendiamidoxims aus Cyananilin die Flüssigkeit erwärmt und allmählich Sodalösung hinzufügt, so entweichen Ströme von Ammoniak und bei dem Eindampfen der Flüssigkeit wird Oxalendiamidoxim überhaupt nicht, sondern neben freiem Anilin ein nach der Formel



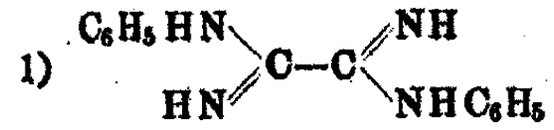
zusammengesetzter, bei 148° schmelzender, in weissen Platten krystallisirender Körper erhalten, welcher das Verhalten zugleich eines Anilidoxims und Amidoxims zeigt und Oxalenanilidoximamidoxim genannt worden ist. Die Anilidoxime geben nicht Azoxime; die be-

treffende Verbindung geht daher unter der Einwirkung von Säureanhydriden in Körper von der Zusammensetzung

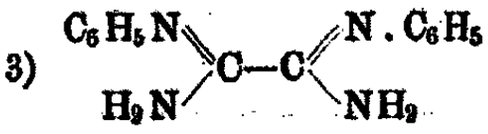


über.

Im Molekül des Cyananilins können folgende drei Atomgruppirungen in Frage kommen:



und



Das Oxalendiamidoxim sollte am leichtesten aus einem Cyananilin von der Atomgruppirung 3 durch Austausch der beiden Phenylimidreste gegen zwei Oximidoreste entstehen. Im Allgemeinen sind nämlich die Imidgruppe und substituirte Imidgruppen weit leichter beweglich als die Amidgruppe und substituirte Amidgruppen; die glatte, bereits bei gewöhnlicher Temperatur eintretende Bildung des Oxalendiamidoxims spricht also dafür, dass das Cyananilin nach der dritten Formel zusammengesetzt ist.

Das Oxalenanilidoximamidoxim könnte direct aus einem Cyananilin von der zweiten Atomgruppirung durch Ersetzen einer Imid- und einer Phenylimidgruppe durch zwei Oximidogruppen sich bilden. Die bislang gemachten Beobachtungen deuten indessen daraufhin, dass in der ersten Phase der Reaction immer Oxalendiamidoxim entsteht und dass dieses erst bei dem Erhitzen in der anilinhaltigen alkoholischen Lösung einseitig in Anilidoxim übergeht. Analoge Umwandlungen von Amidoximen in Anilidoxime habe ich in der aliphatischen Reihe mehrfach beobachtet. Ein Oxalendianilidoxim ist jedoch bis jetzt nicht aufgefunden worden. Weitere Versuche sollen angestellt werden, um den im Vorstehenden kurz berührten Verlauf der Reaction völlig aufzuklären.

Die Cyantoluidine verhalten sich wie das Cyananilin gegen Hydroxylamin.

Es werden die aus dem Cyananilin erhaltenen Verbindungen von Hrn. William Zinkeisen und die aus den Cyantoluidinen darstellbaren Körper von Hrn. Daniel Vorlaender eingehend untersucht; die Genannten werden später ausführlich über die Resultate der von ihnen angestellten Untersuchungen berichten.

369. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Senföle.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXXVII.]

(Eingegangen am 12. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Senföle, über welche E. Fischer in einer vorhergehenden Mittheilung berichtet, ist vor einiger Zeit auch im hiesigen Laboratorium untersucht worden. In Uebereinstimmung mit den in dem Würzburger chemischen Institut gemachten Beobachtungen hat sich gezeigt, dass auf Senföle das Hydroxylamin unter geeigneten Bedingungen zunächst immer im Sinne der Gleichung:

$$CSNR + H_2N.OH = RHN.CS.NH.OH$$

unter Bildung eines monosubstituirten Hydroxylthioharnstoffs d. h. also in analoger Weise wie das Ammoniak und andere substituirte Ammoniake einwirkt.

Die erwähnten monosubstituirten Hydroxylthioharnstoffe bilden sich, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur die Senföle in einer wässerigen Lösung von Hydroxylamin möglichst fein vertheilt und damit einige Stunden in Berührung lässt. Die Hydroxylaminlösung kann für diesen Zweck durch Versetzen einer wässerigen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit der zur Bindung der Salzsäure erforderlichen Menge Natriumcarbonats oder Alkalihydrats bereitet werden. Aus den aromatischen Senfölen lassen sich auf diese Weise verhältnissmässig beständige Hydroxylthioharnstoffe z. B.:

1. aus Phenylsenföl der Phenylhydroxylthioharnstoff, $HC_6H_5N.CS.NH.OH$ (Schmp. 106°);
2. aus *o*-Toluylsenföl der *o*-Toluylhydroxylthioharnstoff, $H\overset{1}{C}_6H_4.\overset{(2)}{C}H_3N.CS.NH.OH$ (Schmp. 92°) und
3. aus α-Naphtylsenföl der α-Naphtylhydroxylthioharnstoff, $H.C_{10}H_7N.CS.NH.OH$ (Schmp. 116°)

erhalten. Die Hydroxylthioharnstoffe der aliphatischen Reihe scheinen im Allgemeinen leichter zersetzlich zu sein; es ist z. B. bislang nicht gelungen, aus dem Allylsenföl den Allylhydroxylthioharnstoff $HC_3H_5.N.CS.NH.OH$ im analysenreinen Zustande zu gewinnen.

Die monosubstituirten Hydroxylthioharnstoffe zersetzen sich, wenn man sie für sich allein oder in Lösungen erhitzt, unter momentaner Abscheidung von Schwefel und Abspaltung von Wasser gemäss der Gleichung:

$$HRN.CS.NH.OH = S + H_2O + RHN.CN$$

in ein monosubstituirtes Cyanamid.

Man kann sich dieses Verhaltens zuweilen mit Vortheil bedienen, um Glieder der zuletzt erwähnten Körperklasse darzustellen; selbstverständlich braucht man dazu die in der ersten Phase der Reaction gebildeten Hydroxylthioharnstoffe nicht zu isoliren. Auf diesem Wege sind einige noch nicht beschriebene monosubstituirte Cyanamide, nämlich *o*-Tolylcyanamid (Schmp. 77°) und *α*-Naphtylcyanamid (Schmp. 133°) leicht erhalten worden.

Weit beständiger als die Hydroxylthioharnstoffe sind diejenigen Thioharnstoffe, welche sich bei der Addition von *α*-Alkyläthern des Hydroxylamins an Senföle bilden.

Es sind neuerdings im hiesigen Institut

1. Phenylmethoxylthioharnstoff, $HC_6H_5N.CS.NH.OCH_3$ (Schmp. 116°);
2. Phenyläthoxylthioharnstoff, $HC_6H_5.CS.NH.OC_2H_5$ (Schmp. 103°);
3. Phenylbenzyloxylthioharnstoff, $HC_6H_5.CS.NH.OCH_2.C_6H_5$ (Schmp. 115°)

dargestellt und genauer untersucht worden. Die genannten Körper zerfallen erst bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösung gemäss der Gleichung:

$$HC_6H_5N.CS.NH.OR = HOR + S + HC_6H_5N.CN$$

in einen Alkohol, Schwefel und Phenylcyanamid.

E. Fischer constatirt, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylisocyanat $CO.NC_6H_5$ ein Körper von der Formel $C_{14}H_{13}N_3O_3$ entsteht, welcher die Elemente von 2 Mol. Phenylisocyanat und 1 Mol. Hydroxylamin enthält.

Die Wechselwirkung von Phenylisocyanat und freiem Hydroxylamin ist im hiesigen Institut nicht studirt worden. Wohl aber haben wir beobachtet, das *α*-Benzyloxylamin $C_6H_5CH_2O.NH_2$ auf Phenylisocyanat Molekül für Molekül, also in durchaus regelmässiger Weise unter Bildung von

Phenylbenzyloxylharnstoff, $HC_6H_5N.CO.NH.OCH_2.C_6H_5$ (Schmp. 106°).

einwirkt. Die zuletzt erwähnte Verbindung ist sehr beständig und wird erst bei längerem Kochen mit Salzsäure unter Rückbildung von salzsaurem *α*-Benzyloxylamin zerlegt.

Die im Vorstehenden besprochenen Versuche hat Hr. L. Voltmer ausgeführt, welcher demnächst einen Auszug aus seiner Dissertation in dieser Zeitschrift veröffentlichen und darin die betreffenden Körper weiter charakterisiren wird.

370. Emil Fischer und Jacob Meyer: Oxydation der Maltose.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Vor Kurzem haben wir gezeigt, dass der Milchzucker durch vorsichtige Oxydation mit Brom eine Säure $C_{12}H_{22}O_{12}$, die Lactobionsäure, liefert. Nach demselben Verfahren gewinnt man aus der Maltose eine isomere Säure, welche durch Hydrolyse in Dextrose und Gluconsäure gespalten wird. Da der Name Maltonsäure bereits früher für unreine Gluconsäure gebraucht wurde, so nennen wir die neue Verbindung

Maltobionsäure.

1 Theil Maltose wurde in 7 Theilen Wasser gelöst und mit 1 Theil Brom bei Zimmertemperatur versetzt. Das letztere löst sich beim öfteren Umschütteln im Laufe von 1—2 Tagen. Der Ueberschuss des Broms wurde jetzt aus der kalten Lösung durch einen starken, lang andauernden Luftstrom verjagt, der Bromwasserstoff mit Silbercarbonat entfernt und das in Lösung gegangene Silber mit Schwefelwasserstoff gefällt. Die unter Zusatz von wenig Thierkohle filtrirte Lösung wurde im Vacuum auf dem Wasserbade bis zu einem Drittel ihres Volumens verdampft und dann in der Wärme mit basischem Bleiacetat versetzt. Hierdurch wird die Maltobionsäure zum grössten Theil gefällt und von den anderen Fehling'sche Lösung stark reducirenden Producten getrennt. Aus dem heiss filtrirten und mit heissem Wasser gewaschenen Bleisalz gewinnt man durch Behandlung mit Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser eine verdünnte Lösung der Maltobionsäure. Dieselbe wurde im Vacuum zum Syrup eingedampft und dann zur Entfernung kleiner Mengen Essigsäure mehrmals mit heissem Alkohol aufgenommen und mit Aether gefällt.

Die freie Säure ist ein nahezu farbloser Syrup von stark saurer Reaction. Sie ist in Wasser äusserst leicht, in Alkohol ziemlich schwer und in Aether garnicht löslich. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung nicht. Ueberhaupt zeigt sie die grösste Aehnlichkeit mit der Lactobionsäure. Die Salze, welche durch Neutralisation der Säure mit Metallcarbonaten entstehen, sind in Wasser alle leicht löslich und zeigen wenig Neigung zum Krystallisiren. Das Calciumsalz bildet beim Verdunsten seiner wässerigen Lösung zunächst einen Syrup, welcher aber beim längeren Aufbewahren im Exsiccator zu einer harten, glänzend weissen, aber nicht deutlich krystallisirten Masse erstarrt. Bei 105° getrocknet, hat das Salz die Zusammensetzung $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$.

0.2080 g gaben 0.1033 g Wasser und 0.2901 g Kohlensäure.
0.2167 g gaben 0.0168 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{21}O_{12})_2Ca$
C	38.03	38.20 pCt.
H	5.53	5.57 »
Ca	5.54	5.31 »

Spaltung der Maltobionsäure.

Erhitzt man die Maltobionsäure mit der fünffachen Menge fünfprocentiger Schwefelsäure auf dem Wasserbade, so wird sie im Laufe von einer Stunde völlig in Dextrose und Gluconsäure gespalten. Zum Nachweis dieser Producte wurde die Flüssigkeit mit Baryumcarbonat neutralisirt, das Filtrat stark eingedampft und dann mit heissem absolutem Alkohol vermischt. Hierbei geht die Dextrose in Lösung, während der gluconsaure Baryt ausfällt. Zur völligen Trennung der Dextrose vom Barytsalz wurde die Operation wiederholt. Aus dem Barytsalz wurde durch genaues Ausfällen mit Schwefelsäure und durch spätere Neutralisation mit Calciumcarbonat der gluconsaure Kalk gewonnen. Derselbe krystallisirte in der bekannten charakteristischen Form und zeigte, bei 104° getrocknet, die Zusammensetzung $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$.

0.2173 g gaben 0.0284 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ca$
Ca	9.33	9.30 pCt.

Aus der alkoholischen Lösung wurde die Dextrose krystallisirt erhalten und durch die Bestimmung des Drehungsvermögens sowie durch die Darstellung des Phenylglucosazons identificirt.

Die Spaltung der Maltobionsäure erfolgt also nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Maltobionsäure}}{C_{12}H_{22}O_{12}} + H_2O = \underset{\text{Dextrose}}{C_6H_{12}O_6} + \underset{\text{Gluconsäure}}{C_6H_{12}O_7}.$$

Aus den vorliegenden Versuchen geht hervor, dass die Maltose gerade so wie der Milchzucker eine Aldehydgruppe enthält. Dadurch wird ferner der Schluss bestätigt, welchen der eine von uns aus der Bildung der Osazone gezogen hat, dass Milchzucker und Maltose gleich constituirt seien, dass mithin die für den Milchzucker früher aufgestellte Formel [1]):

$$CH_2(OH)-[CH(OH)]_4-CH\begin{cases}OCH_2\\ |\\ OCH\end{cases}-[CH(OH)]_3-CHO$$

auch für die Maltose die meiste Wahrscheinlichkeit hat.

Die einzige bisher bekannte Verbindung, welche der Lactobionsäure und Maltobionsäure an die Seite gestellt werden kann, ist die

[1]) Diese Berichte XXI, 2633.

Arabinsäure. Ihre Formel ist allerdings noch nicht mit Sicherheit festgestellt, aber ihre Spaltung durch verdünnte Säuren, wobei Arabinose vielleicht neben Arabonsäure oder einer ähnlichen Säure entsteht, erinnert durchaus an die zuvor beschriebene Zerlegung der Maltobionsäure.

---

371. A. Russanow: Ueber Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Phenol und Thymol.

(Eingegangen am 20. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Untersuchungen im Laboratorium des Prof. Baeyer [1]) hatten ergeben, dass Aldehyde der Fettreihe, Methylaldehyd, Paraldehyd und Chloral unter Einwirkung von Schwefelsäure oder Zinnchlorid sich mit Anisol, Phenol und Thymol zu dreifach substituirten Methanen condensiren, nach folgender Gleichung:

$$R.COH + 2R.H(OH) + RCH(R.OH)_2 + H_2O \quad (1).$$

Es schien somit, dass ein solcher Verlauf der Reaction allgemein sich zeigen würde; allein Michael erhielt [2]) als Condensationsproducte von Benzaldehyd mit Phenol, Resorcin und andere Körper offenbar complicirter Natur, woraus er schloss, dass aromatische Aldehyde, wie Benzaldehyd mit Phenolen in der Weise reagiren, dass zwei Moleküle Aldehyd sich mit zwei Molekülen Phenol unter Austritt von zwei Molekülen Wasser binden, wie folgendes Schema zeigt:

$$2R.COH + 2R.H(OH) = 2R.C.2R(OH) + 2H_2O \quad (2).$$

Indess boten die von Michael erhaltenen Körper keine vollständige Garantie dessen, dass sie rein waren, da dieselben amorph oder sehr schwer löslich waren und deshalb nicht genügend rein erhalten werden konnten, so dass die Richtigkeit der Schlussfolgerungen Michael's bezweifelt werden mussten, und in der That hatte Etti [3]) schon früher gezeigt, dass ein so complicirtes Aldehyd, wie Vanillin mit Pyrogallol und Phloroglucin in Gegenwart von Salzsäure nach Gleichung (1) reagire und reine, krystallinische Condensationsproducte gebe. Die Untersuchungen Claisen's [4]) über den Verlauf der Reactionen

---

[1]) Ter-Meer, vergl. diese Berichte VII, 1200, 1201; Jäger, diese Berichte VII, 1197; Steiner, diese Berichte XI, 287; Fabiny, diese Berichte XI, 283.

[2]) Michael, Amer. Journ. 5, 338; Michael, Ryder, Amer. Journ. 9, 130.

[3]) Monath. d. Chem. 8, 638.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 237, 261.

von Benzaldehyd und Paraldehyd mit β-Naphtol zeigen ebenfalls, dass beide Aldehyde mit dem Naphtol vollkommen analog unter einander, nach Gleichung (1) reagiren.

Mit Rücksicht auf diese eben erörterten Umstände schlug mir Prof. Beilstein vor, die Frage über die Condensationsproducte des Benzaldehyds mit Phenolen nochmals einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen. Die von mir erhaltenen Resultate zeigen, dass unter Einwirkung von Schwefelsäure die Reaction zwischen Benzaldehyd und Phenol oder Thymol nach Gleichung (1) verlaufe, indem mit Phenol der Benzaldehyd sich zu dem schon bekannten *p*-Dioxytriphenylmethan verbindet:

$$C_6H_5COH + 2\,C_6H_5OH = C_6H_5CH(C_6H_4OH)_2 + H_2O,$$

mit Thymol aber ein neues Product, Dithymolphenylmethan giebt:

$$C_6H_5COH + 2\,C_{10}H_{14}O = C_6H_5(C_{10}H_{13}O)_2 + H_2O.$$

Daher glaube ich den Schluss ziehen zu dürfen, dass die Condensation der Aldehyde mit Phenolen in der Fettreihe und in der aromatischen Reihe dieselbe ist und durch Gleichung (1) ausgedrückt werden kann.

Benzaldehyd und Phenol.

Die Reaction zwischen Benzaldehyd und Phenol geht schon in Gegenwart der geringsten Mengen Schwefelsäure, wenn auch sehr langsam vor sich. Zur Darstellung grösserer Mengen wurde zweckmässig folgendermaassen verfahren:

Je 10 g Benzaldehyd (1 Molekül) und 17.8 g Phenol (2 Moleküle) wurden tropfenweise mit 4—5 ccm Schwefelsäure (4 Volumen Säure mit 1 Volumen Wasser) versetzt, und zwar zunächst 1—2 ccm, wobei sich die Mischung stark erwärmt und roth wird, und dann nach Erkalten unter stetigem Umschütteln das übrige. Nach Verlauf von ein paar Stunden wurde das schmierige, zähe Product in Wasser gegossen, wiederholt mit kaltem und nachher siedendem Wasser gewaschen, event. mit Wasserdampf zum Verjagen der Reste von Benzaldehyd und Phenol abdestillirt, der Rückstand in kaltes Wasser gegossen, von demselben abgeschieden, trocken gelassen und zerkleinert. Die resultirende Masse löst sich in Alkalien unter Färbung, gleich der des Aurins, und wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder abgeschieden; löst sich auch in den meisten Lösungsmitteln und krystallisirt nicht. Zur Reinigung wurde es mehrere Male mit Benzol gewaschen, darauf der helle Rückstand aus schwacher Essigsäure umkrystallisirt, mehrere Male aus Alkohol mit Wasser ausgefällt und schliesslich aus schwachem Weingeist umkrystallisirt. Die Ausbeute betrug aus 60 g Benzaldehyd 35 g krystallinisches Product.

Die auf angegebene Weise gereinigte Substanz bestand aus schönen glänzenden, langen und dünnen Nadeln, unter dem Mikroskop vierkantig mit geraden Winkeln; der Schmelzpunkt lag bei 160—161°. Für *p*-Dioxytriphenylmethan giebt O. Fischer denselben Schmelzpunkt und Krystallform an; die übrigen Eigenschaften sind wenig bekannt. Die Krystalle waren gelblicher Farbe, wenn sie nicht aus Weingeist mit Wasser ausgefällt, sondern nur umkrystallisirt waren.

Im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet, gaben die Krystalle bei der Analyse:

I. 0.3928 g Substanz gaben 1.1836 g Kohlensäure und 0.2058 g Wasser.
II. 0.2719 g Substanz gaben 0.8213 g Kohlensäure und 0.1432 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5CH(C_6H_4OH)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	82.60[1])	82.17	82.37	pCt.
H	5.79	5.82	5.84	»

Die Substanz ist schon in der Kälte in Alkohol, Essigsäure und Chloroform löslich, schwer löslich in der Kälte in Benzol, leicht beim Erwärmen, fast unlöslich in Ligroïn und Schwefelkohlenstoff. Alkalien lösen die reinen Krystalle farblos, beim Stehen wird die Lösung in Folge eintretender Oxydation roth. Als charakteristisch kann man die Reaction mit Brom bezeichnen: im Proberohre mit Bromwasser schwach erhitzt, mit Wasser gewaschen und in Alkohol gelöst, färbt sich die Lösung durch wenige Tropfen Alkali schön blau. Zur weiteren Charakterisirung wurden zwei Ester und ein Nitroproduct dargestellt.

p-Dioxytriphenylmethanessigester, $C_6H_5CH(C_6H_4OC_2H_2O)_2$.

1 Theil Substanz, 4 Theile Essigsäureanhydrid und 1 Theil geschmolzenes Natriumacetat wurden 4 Stunden im Wasserbade erhitzt, das Product mit Wasser und Aetznatron bearbeitet, mit Wasser gewaschen, ein paar Mal aus warmem wässrigem Aceton und schliesslich aus wässrigem Aceton beim freien Verdunsten auskrystallisirt. Die resultirenden Krystallschuppen, bestehend aus rhombischen Täfelchen, schmolzen bei 109—111° und gaben bei der Analyse, über Schwefelsäure getrocknet:

I. 0.3852 g Substanz gaben 1.078 g Kohlensäure und 0.1953 g Wasser.
II. 0.3687 g Substanz gaben 1.0306 g Kohlensäure und 0.1618 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5CH(C_6H_4OC_2H_3O)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	76.66	76.32	76.23	pCt.
H	5.55	5.63	5.66	»

Der Ester ist löslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln.

[1]) Das Product von Michael muss enthalten C = 85.71, H = 5.49.

p-Dioxytriphenylmethanbenzoëester, $C_6H_5CH(C_6H_4OC_6H_5CO)_2$.

3 g Substanz wurden mit 5 g Benzoylchlorid 3—4 Stunden im Wasserbade erhitzt, das überschüssige Benzoylchlorid mit Wasser zersetzt, das Product mit Aetnatron und Wasser gewaschen und mehrmals aus starkem, siedendem Alkohol, in welchem es schwer löslich ist, umkrystallisirt. Die erhaltenen feinen Krystalle, unter dem Mikroskop rhombische Tafeln, zeigten den Schmelzpunkt 129—130°, erstarrten nach dem Schmelzen zu einer nicht krystallinischen Masse. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gab:

0.3525 g Substanz gaben 1.055 g Kohlensäure und 0.1614 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_5CH(C_6H_4OC_6H_5CO)_2$	Gefunden
C	81.81	81.62 pCt.
H	4.95	5.08 »

In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln, ausser Weingeist, ist der Benzoësäureester leicht löslich.

Dinitrodioxytriphenylmethan, $C_{19}H_{14}O_2(NO_2)_2$.

Die Nitrirung wurde in Eisessiglösung ausgeführt. Eine Lösung von 3 g Dioxytriphenylmethan in 15 g Eisessig wurde allmählich, unter Vermeidung von starker Erwärmung, mit einer Mischung von 3 g Salpetersäure (spec. Gewicht 1.50) mit dem gleichen Gewicht Eisessig versetzt, sogleich in viel Wasser gegossen, der gelbe Niederschlag sorgfältig gewaschen und abgesaugt, aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt oder in Alkali gelöst und mit Salzsäure ausgefällt und endlich mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper bestand aus feinen, zusammengesetzten, glänzenden Nadeln von gelber Farbe, welche bei 133—134° schmolzen.

Ueber Schwefelsäure getrocknet gaben 0.435 g der Substanz, mit Kupferoxyd verbrannt, 30.75 ccm Stickstoff bei 777.5 Barometerhöhe und Temperatur von 24°.

	Ber. für $C_{19}H_{14}O_2(NO_2)_2$	Gefunden
N	7.65	8.09 pCt.

Hinsichtlich der Lage der Nitrogruppen dürfte man die sehr wahrscheinliche Vermuthung aussprechen, dass sie sich in den beiden Benzolkernen in der Orthostellung zu den Hydroxylgruppen befinden.

Dithymolphenylmethan, $C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2$.

Die Reaction zwischen Thymol und Benzaldehyd unterscheidet sich von derjenigen mit Phenol insofern, dass im ersteren Falle sich viele harzigen Nebenproducte bilden, welche hier in viel geringerer Menge auftreten, so dass die Condensation mittels Schwefelsäure sich

als eine gute Darstellungsmethode der zu beschreibenden complicirten Phenole erwiesen hat.

Eine Mischung von 20 g Benzaldehyd (1 Mol.) mit der äquivalenten Menge Thymol (2 Mol.) wurde mit 10 ccm Schwefelsäure (4 Vol. Säure und 1 Vol. Wasser) zersetzt, und zwar zuerst tropfenweise 5 ccm und nach einigem Erkalten der sich stark erhitzten und dick gewordenen Masse die übrigen 5 ccm, unter stetigem Umschütteln. Nach mehreren Stunden ist das Gemisch vollständig erkaltet und stellt eine sehr harte braune Masse dar. Aus dem Kolben herausgenommen (wozu letzterer zerschlagen werden musste), wurde dieselbe anfangs mit kaltem, später mit kochendem Wasser gewaschen, der geringe Rest von Thymol mit Wasserdampf abdestillirt, das Product abfiltrirt und zum Trocknen stehen gelassen. Die Ausbeute betrug 68 g statt 73 g, welche nach der Gleichung:

$$C_6H_5COH + 2\,C_{10}H_{14}O = C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2$$

zu erwarten waren. Bei Condensation von 1 Mol. Aldehyd mit nur 1 Mol. Thymol müsste die Ausbeute nur 45 g betragen und viel unzersetztes Thymol enthalten, was hier nicht der Fall war. Zur Reinigung wurde das Product mehrmals aus 75—80procentigem Alkohol umkrystallisirt, wobei je nach der Dauer der Krystallisation entweder kleine oder grosse dünne rhombische Tafeln entstehen. Die Reinigung kann auch durch Umkrystallisiren aus Benzol geschehen. Der Schmelzpunkt liegt in beiden Fällen bei 145.5—146.5°. Die aus Alkohol oder Benzol umkrystallisirte Substanz enthält Krystallisations-Alkohol oder -Benzol, wie ich weiter unten zeigen werde.

Die Analyse der aus Alkohol umkrystallisirten und bei 100—110° getrockneten Substanz gab:

I. 0.2492 g Substanz gaben 0.7595 g Kohlensäure und 0.1840 g Wasser.
II. 0.2510 g Substanz gaben 0.7660 g Kohlensäure und 0.1866 g Wasser.
III. 0.2018 g Substanz gaben 0.6155 g Kohlensäure und 0.1497 g Wasser.

Berechnet nach der Formel $C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	83.50	83.12	83.26	83.16	pCt.
H	8.25	8.20	8.26	8.24	»

Der Körper löst sich farblos in Alkalien; durch Kaliumhypermanganat färbt sich die Lösung grün. Mit Brom wird dieselbe Reaction wie beim Dioxytriphenylmethan beobachtet; mit Bromwasser unter Erwärmen übergossen, mit Wasser gewaschen, giebt die Lösung des Productes in Alkohol durch Zusatz von Alkali Blaufärbung. In Chloroform, Ligroïn, Essigsäure ist der Körper leicht löslich.

Wie ich schon erwähnte, krystallisirt der Körper aus Alkohol mit 1 Mol. Krystallisations-Alkohol

$$C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2 + C_2H_6O$$

und verliert diesen Alkohol sehr leicht schon beim Liegen an der Luft, wodurch der Beweis der Formel sehr erschwert wird. Die Gegenwart des Alkohols wurde in folgender Weise nachgewiesen: Die aus Alkohol ausgeschiedenen Krystalle wurden mit Wasser gewaschen und ein paar Tage an der Luft liegen gelassen, um sicher zu sein, dass dieselben keinen mechanisch mitgerissenen Alkohol enthalten; darauf wurden 15 g der trockenen Krystalle in einem Kölbchen mit Ableitungsrohr und wassergekühlter Vorlage im Luftbade auf 110—120° erhitzt, wobei im vorgestellten Proberohr sich ungefähr 1 ccm Flüssigkeit sammelte; dieselbe hatte den charakteristischen Alkoholgeruch und brannte mit schwach leuchtender Flamme.

Eine gewichtsanalytische Bestimmung bei 100—110° gab:

I. Die Krystalle hatten mehrere Tage an der Luft gelegen:
0.5022 g Substanz gaben beim Trocknen einen Verlust von 0.0459 g.

II. Die Krystalle hatten 24 Stunden an der Luft gelegen:
1.6729 g Substanz verloren beim Trocknen an Gewicht 0.1529 g.

	Berechnet für $C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2 + C_2H_6O$	Gefunden I.	Gefunden II.
C_2H_6O	10.59	9.13	9.52 pCt.

Die gefundenen Zahlen weichen wesentlich von den theoretischen ab; das Minus mochte herrühren von einer theilweisen Verwitterung. Um diesen Fehler in Rechnung bringen zu können, wurde noch ein Versuch angestellt: Von der krystallisirten gut gereinigten Substanz, welche 24 Stunden zwischen Fliesspapier gelegen hatte, wurde ein Theil auf einem Uhrglase abgewogen, an der Luft liegen gelassen und von Zeit zu Zeit der Gewichtsverlust bestimmt.

0.5898 g Substanz verloren Gewicht:

nach	1 Stunde	0.0178 g	entsprechend 3.02 pCt.
»	2 Stunden	0.0008 »	» 0.13 »
»	2 »	0.0004 »	» 0.07 »
»	24 »	0.0082 »	» 1.39 »
beim	Trocknen bei 100° . . .	0.0510 »	» 8.65 »
	Summa:	0.0782 g	entsprechend 13.26 pCt.

Aus diesen Zahlen ist aber ersichtlich, dass der erste Verlust durch mechanisch beigemengten Alkohol bedingt war, denn die darauf folgenden Wägungen zeigen gleichmässige, nur unbedeutend Verluste. Wenn man die ersten 3.02 pCt. als von mechanisch beigemengtem Alkohol herrührend eliminirt, erhält man durch Vermischung der übrigen Grössen eine der theoretischen Menge sehr nahe liegende Zahl, 10.24 pCt. C_2H_6O (berechnet nach oben angegebener Formel: 10.59 pCt. C_2H_6O).

Aus Benzol krystallisirt das Dithymolphenylmethan ebenfalls in glänzenden Tafeln, unter dem Mikroskop betrachtet länglich und recht-

eckig[1]) und enthält, wie erwähnt, ein halbes Molekül Krystallisationsbenzol, dessen Gegenwart ich analog derjenigen des Alkohols nachwies. Die Krystalle sind luftbeständig, verlieren aber das Benzol leicht beim Erwärmen. Die Zusammensetzung der Krystalle ergiebt sich aus folgenden Bestimmungen:

I. 1.4393 g Krystalle, welche lange Zeit an der Luft gelegen hatten, verloren bei 100—110° 0.13 g.

II. Die Krystalle hatten 24 Stunden an der Luft gelegen; 1.1271 g davon zeigten nach einwöchentlichem Liegen an der Luft keinen Gewichtsverlust (0.0002 g); nach dem Trocknen bei 100—110° verloren dieselben 0.1058 g.

	Berechnet für $2\,C_6H_5CH(C_{10}H_{13}O)_2 + C_6H_6$	Gefunden I.	II.
C_6H_6	9.13	9.08	9.38 pCt.

Zur Feststellung des phenolartigen Charakters des Dithymoltriphenylmethans wurde dessen Essigsäureester dargestellt.

Dithymolphenylmethanessigester, $C_6H_5CH(C_{10}H_{13}OC_2H_3O)_2$.

2 Theile aus Alkohol umkrystallisirtes Dithymolphenylmethan, 4 Theile Essigsäureanhydrid und 1 Theil geschmolzenes Natriumacetat wurden 4—5 Stunden im Wasserbade erhitzt, das Product mit Wasser, nachher mit Aetznatron bearbeitet, mit Wasser gewaschen und mehrere Male aus Alkohol umkrystallisirt. Die kleinen glänzenden rhombischen Krystalle hatten einen Schmelzpunkt von 125—126°.

0.1801 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung 0.5178 g Kohlensäure und 0.1245 g Wasser.

	Berechnet für $C_6H_6CH(C_{10}H_{13}OC_2H_3O)_2$	Gefunden
C	78.80	78.47 pCt.
H	7.62	7.68 »

Der Ester ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Essigsäure.

Nachdem ich diese Arbeit fürs Erste abgeschlossen, hoffe ich in nächster Zeit constatiren zu können, dass auch die nitrirten Phenole sich in derselben Weise mit Aldehyden condensiren lassen.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, Hrn. Prof. Beilstein, in dessen Laboratorium die Arbeit ausgeführt ist, an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

St. Petersburg, den $\frac{15.}{3.}$ Juli 1889.

Chemisches Laboratorium des Technologischen Instituts.

[1]) Einmal erhielt ich es auch in Form von vierkantigen rechtwinkligen Nadeln, stellte aber die Bedingungen einer solchen Krystallisation nicht fest.

372. Hugo Schrötter: Ueber Aether der Eiweisskörper.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Graz.]

(Eingegangen am 27. Juli.)

Wiewohl zahlreiche Angaben über Zersetzungsproducte und Reactionen der Albuminate in der Literatur vorliegen, ist es scheinbar noch nicht gelungen, reine und gut charakterisirte Eiweisskörper selbst darzustellen, und gingen sämmtliche Forscher, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigten, von wahrscheinlichen Gemengen aus, die weder krystallisirt noch aschenfrei waren. Auf die Herstellung eines solchen chemisch und physikalisch gut charakterisirten Eiweisskörpers resp. eines Derivates desselben, das noch das unversehrte Eiweissmolekül enthält, war nun mein Augenmerk gerichtet. Vorgreifend will ich gleich jetzt erwähnen, dass es mir in der That gelungen ist, verhältnissmässig gut charakterisirte, alkohollösliche, aschefreie und auch eigenthümlicherweise schwefelfreie Benzoësäureäther der Albumosen darzustellen und theilweise zu untersuchen.

Da ich der eintretenden Ferien halber gezwungen bin, meine diesbezüglichen Untersuchungen zu unterbrechen, so erlaube ich mir nachfolgende noch ganz unfertige Resultate kurz mitzutheilen und hoffe im nächsten Semester bald ausführlicher an anderer Stelle über diesen Gegenstand berichten zu können.

Bis jetzt war mein Ausgangsmaterial ausschliesslich das sogenannte Pepton von F. Witte, das nach den Untersuchungen von Kühne und Chittenden, Neumeister u. a. eigentlich ein Gemenge der verschiedenen Albumosen darstellt [1]). Bei meinen letzten Versuchen wurden aus der schwach essigsauren Lösung des Witte'schen Präparates die Albumosen durch eine concentrirte Lösung von schwefelsaurem Ammonium gefällt und das so erhaltene Albumosengemenge weiter verarbeitet.

Von J. Baum [2]), E. Baumann [3]), E. Baumann u. Udránszky [4]), und in neuester Zeit von Skraup [5]) wurde eine Methode ausgearbeitet, nach welcher man ohne Erwärmen hydroxylhaltige Körper und Amine

---

[1]) Ich erwähne, dass ich bei der Darstellung nachstehend beschriebener Aether mich derzeit noch nicht auf die ziemlich zeitraubende und umständliche Trennung der verschiedenen Albumosen nach Kühne und Chittenden [Zeitschr. für Biologie II (N. F.) 11] eingelassen habe, sondern immer von dem Witte'schen Präparat ausgegangen bin.

[2]) Zeitschr. für phys. Chemie IX, 465.

[3]) Diese Berichte XIX, 3218.

[4]) Diese Berichte XXI, 2744.

[5]) Monatshefte für Chemie 1889, Juniheft.

leicht und in verhältnissmässig kurzer Zeit in Benzoësäureäther überführen kann. Die Methode besteht in Kürze darin, dass man eine Lösung des entsprechenden Körpers in der berechneten Menge Natronlauge mit Benzoylchlorid so lange schüttelt, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Nach den Erfahrungen, die Skraup (l. c.) bei einer grossen Anzahl von hydroxylhaltigen Körpern, die auf diese Weise benzoylirt wurden, gemacht hat, bildet sich ein Gemenge der verschieden hoch benzoylirten Aether und häuft sich das höchst benzoylirte Product desto mehr an, je öfter das Reactionsproduct neuerdings wieder mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt wird. Bei einer solchen Art der Esterificirung war nun nach meiner Ansicht eine Spaltung des Eiweissmoleküls sehr unwahrscheinlich.

Ich gehe nun zur Beschreibung meiner Versuche über. Das auf früher erwähnte Weise dargestellte Albumosengemenge wurde behufs Reinigung wiederholt in schwach essigsaurem Wasser gelöst und mit starkem Alkohol gefällt, abgesaugt und abgepresst. Er resultirte schliesslich ein weisses Pulver, das gegen 130° weich wird, sich bräunt und beim höheren Erhitzen sich zersetzt. Beim Erhitzen im Trockenschrank auf 120° giebt es sehr langsam das anhaftende Wasser ab. Die bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Substanz giebt im Mittel verschiedener Analysen folgende Zahlen:

C 48.75 H 6.8 N 15.6 S 2.72 pCt. Asche 1.6 pCt.

auf aschefreie Substanz berechnet

C 49.45 H 6.9 N 15.89 S 2.76 » [1]).

Die gefällten Albumosen aus 50 g Pepton werden noch feucht in der berechneten Menge 10 procentiger Natronlauge gelöst und mit 50 g Benzoylchlorid so lange geschüttelt, als noch der Geruch nach dem Säurechlorid wahrzunehmen ist. Es ist bei der Reaction darauf zu achten, dass die Mischung immer alkalisch reagirt, und eventuell noch Alkali zuzufügen. Im Gegensatz zu anderen Benzoylirungen (vergl. Skraup l. c.) vollzieht sich die Reaction bei den Albumosen recht rasch und unter lebhafter Wärmeentwicklung, weshalb zweckmässig im Anfang mit kaltem Wasser zu kühlen ist.

Es scheidet sich beim Schütteln sehr bald ein weisser Körper ab, der, wenn die Reaction stark alkalisch ist, an den Wänden des Glases klebt. Ist die Reaction vollendet, so neutralisirt man zweckmässig genau mit Essigsäure, da dadurch der Niederschlag mehr

---

[1]) Kühne und Chittenden (l. c.) erhalten aus ihren verschiedenen, aus Witte's Pepton dargestellten Albumosen im Mittel

C = 50.35 — 51.5; H = 6.68 — 6.95; N = 17.3 — 17.01; S = 0.85 — 1.2;

Asche = 0.2 — 2.61.

Wie ersichtlich, weichen meine Zahlen von denen von Kühne und Chittenden bis auf den Schwefel- und etwa noch den Stickstoffgehalt wenig ab.

pulverig wird. Derselbe wird hierauf abgesaugt und mit grossen Mengen Wassers gut ausgewaschen und dann mit wenig starkem Alkohol längere Zeit bei mässiger Wärme digerirt, wodurch schwefelhaltige Körper in Lösung gehen, die vorläufig noch nicht näher untersucht wurden. Der weisse Niederschlag wurde nun nochmals in der berechneten Menge 10procentiger Natronlauge aufgenommen, worin er sich theilweise löste, und mit 150 g Benzoylchlorid geschüttelt, bis kein Geruch nach Säurechlorid mehr wahrnehmbar war, und diese Operation mit derselben Menge Chlorid und Natronlauge wiederholt, hierauf mit Essigsäure versetzt, bis die Reaction nur mehr sehr schwach alkalisch war, dann abfiltrirt und mit viel Wasser gut ausgewaschen und schliesslich auf Thonplatten getrocknet. Das so erhaltene leichte weisse Pulver wurde nun mit 60procentigem Alkohol so lange ausgekocht, als noch etwas in Lösung ging, und die alkoholische Lösung von der nicht unbeträchtlichen Menge ungelösten Pulvers, das wahrscheinlich aus wenig benzoylirten Producten neben unveränderter Albumose besteht, schwefelhaltig ist und nicht näher untersucht wurde, abfiltrirt. Beim Erkalten der weingeistigen Lösung schied sich ein weisser Körper A mikrokrystallinisch ab, von dem abfiltrirt wurde. Betreffs seiner Eigenschaften ist zu bemerken, dass der Körper A weiss, krystallinisch, schwefelfrei, unlöslich in Wasser, schwer löslich in absolutem und kaltem wässrigen, leichter in heissem Weingeist ist, beim Erkalten wieder herausfällt, und sehr deutlich die Biuretreaction giebt. Er hat keinen scharfen Schmelzpunkt (208—215° unter Zersetzung). Seine Analyse ergab im Mittel von 5 verschiedenen Darstellungen folgende Zahlen: C = 59.75; H = 5.9; N = 11.85. Die vollständige Abwesenheit von Schwefel wurde bei A und B durch je eine Schwefelbestimmung nach Carius festgestellt.

Gewogene Mengen der Substanz wurden mit titrirter alkoholischer Kalilauge verseift und mit Salzsäure zurücktitrirt. Es waren 51.0 bis 51.6 pCt. Benzoyl abgespalten. Im Mittel berechnet sich daher 51.3 pCt. abgespaltenes Benzoyl [1]).

Die weingeistige Mutterlauge von A wird in Vacuo grösstentheils abdestillirt, wobei sich ein gelber Körper abscheidet, der im Destillationsgefäss fest und pulverig ist, an der Luft aber zerfliesst. Der-

---

[1]) Ich habe, um bei ähnlichen Verbindungen diese Methode zu prüfen, analog das Glycerinbenzoat, das ich der Freundlichkeit des Hrn. Prof. Skraup verdanke, behandelt und dabei ganz gut stimmende Zahlen erhalten. Nur ist bei der Titration der Eiweisskörper Lackmus als Indicator nicht zu verwenden und habe ich Phenolphtalein benutzt. Jedoch glaube ich, dass die so erhaltenen Resultate trotzdem nicht genau sind, da das Aetzkali wahrscheinlich auch den Eiweisskörper angreift, und werde bestrebt sein, die Methode durch eine einwurfsfreiere zu ersetzen.

selbe wurde in wenig warmem 95procentigem Alkohol gelöst und die kalte gelbe alkoholische Lösung mit viel Aether gefällt. Es fällt hierbei der Körper B in weissen Flocken, die an der Luft gelb werden und zerfliessen. Sie wurden in wenig Alkohol gelöst und der Alkohol in Vacuo verdunstet, wobei sich der Körper B zuerst als durchsichtige klebrige Masse an den Wandungen ausscheidet, die, wenn der Alkohol ganz verdunstet ist, zu einem hellgelben amorphen Pulver austrocknet. B ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in warmem starken Alkohol, ist ebenfalls schwefelfrei und seine Analyse ergab im Mittel folgende Zahlen:

$$C = 54.9;\ H = 5.5;\ N = 11.19\ pCt.$$

Bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge und Zurücktitriren mit Salzsäure ergab sich ein Gehalt an Benzoyl = 45.5 pCt.

Ich muss hierbei erwähnen, dass, als ich direct das Witte'sche Präparat benzoylirte und das erste Reactionsproduct nicht mit Alkohol auszog, dem Körper B ein schwefelhaltiger kohlenstoffreicherer Körper beigemengt war, wodurch ich bei der Analyse wesentlich andere Zahlen erhielt. B zeigt ebenfalls sehr deutlich die Biuretreaction, ist also jedenfalls noch ein Derivat eines Eiweisskörpers.

Die ätherisch-alkoholische Mutterlauge von B wird nun in gelinder Wärme eingeengt. Der syrupöse Rückstand schied nach längerem Stehen einen dicken Brei feiner Nadeln ab. Derselbe wurde auf Thonteller gestrichen und die zurückbleibenden weissen Krystallnadeln zweimal aus starkem Alkohol umkrystallisirt. Der Syrup wurde bisher nicht weiter untersucht.

Der so erhaltene krystallisirte Körper, C, ist rein weiss, schmilzt noch nicht bei 230°, wird aber schon gegen 190° braun; er löst sich nicht in Wasser, noch in Alkalicarbonaten und kalter Lauge, leicht in Alkohol.

C, das ich nur bei der Benzoylirung der gereinigten Albumosen erhielt, wurde von mir bisher nur im lufttrocknen Zustande analysirt und gab folgende Zahlen: C = 61.6; H = 4.25; N = 10.87 pCt. und bei der Titration 61.0 pCt. abgespaltenes Benzoyl. Es ist vollkommen schwefelfrei, giebt aber die Biuretreaction nur sehr schwach.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass sich die Ausbeuten an den beschriebenen Körpern nach den letzten Versuchen im Mittel etwa folgendermaassen stellen. In Alkohol unlöslicher nicht weiter untersuchter Körper 25 pCt.; Körper A 18 pCt.; B 10 pCt.; C 6 pCt.

So wenig abgeschlossen die Untersuchung auch ist, so ergiebt sich doch schon aus dem Mitgetheilten das jedenfalls interessante Resultat, dass die isolirten Ester jedenfalls wahre Eiweisskörper sein müssen, da sie die Biuretreaction geben, aber auch vollkommen schwefelfrei sind. Es hat deshalb die Aus-

dehnung der Versuche auf andere Eiweisskörper grosse Bedeutung, und beabsichtige ich ebenso wie die Albumosen auch die Peptone und das Eiweiss selbst in den Kreis meiner diesbezüglichen Untersuchung zu ziehen, wie auch die erhaltenen Körper bezüglich ihrer Spaltungs- und Oxydationsproducte zu untersuchen.

Da aber eine solche Untersuchung in der skizzirten Richtung der Natur der Sache nach lange Zeit in Anspruch nehmen muss, erlaube ich mir an die geehrten Fachgenossen die Bitte zu richten, mir diesen Gegenstand für einige Zeit allein zu überlassen.

---

373. L. Rügheimer: Ueber die neben Dibenzamidodioxytetrol bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester entstehenden Körper.

[Mittheilung aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium in Kiel.]

(Eingegangen am 25. Juli.)

Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin.

Bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester und nachheriger Verarbeitung der entstehenden Producte, so wie es s. Z. angegeben worden ist[1]), bildet sich neben Dibenzamidodioxytetrol hauptsächlich noch ein zweiter Körper, dem ich die Formel $C_{27}H_{21}N_3O_6 + 1^1/_2 H_2O$ zuschrieb, und welchen ich auf Grund der Analyse eines Bleisalzes und der Analogie des Processes seiner Bildung mit demjenigen der Einwirkung von Natrium auf Malonsäureester[2]) als Tribenzamidophloroglucin auffasste. Die Ansicht, dass der Körper mit Wasser krystallisire, wurde scheinbar gestützt durch einen Gewichtsverlust, den er beim Erwärmen erlitt. Allerdings trat dabei der Geruch nach Benzoësäure[3]) auf.

Die Auffassung des Körpers als eines Abkömmlings des Phloroglucins hat sich indessen bei der weiteren Untersuchung als unrichtig herausgestellt. Der Gewichtsverlust bei erhöhter Temperatur beruht nämlich nicht, wie früher angenommen wurde, auf einem Weggang von Wasser und kleinen Mengen Benzoësäure, sondern von Benzoësäure ausschliesslich. Man erhält dabei denselben Körper $C_{11}H_{10}N_2O_3$,

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3325.

[2]) Baeyer, diese Berichte XVIII, 3454.

[3]) Diese Berichte XXI, 3330.

der sich beim Behandeln von Dibenzamidodioxytetrol mit Salzsäuregas in Gegenwart von Methylalkohol bildet — das α-Oxy-β-benzamido-β_1-oxypyrrolin [1]). Auch zersetzt er sich beim Erhitzen mit einem Gemenge aus gleichen Theilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser unter Bildung von Diamidoaceton und Benzoësäure.

Was zunächst die letztere Reaction anbetrifft, so wurde in ganz der gleichen Weise verfahren, wie s. Z. bei der Behandlung von Dibenzamidodioxytetrol mit dem Säuregemisch. Auch wurden aus der nach $^3/_4$ stündigem Kochen bleibenden röthlichgelb, jedoch nicht stark gefärbten Lösung die Producte der Zersetzung in ähnlicher Weise isolirt. Nur habe ich diesmal das schwefelsaure Diamidoaceton durch öfteres Lösen in wenig Wasser, Filtration vom ungelöst Bleibenden und Wiederausfällen mit Alkohol gereinigt. Ich konnte es auf diese Weise fast farblos erhalten. Es ist in Wasser ausserordentlich leicht löslich und fällt aus dieser Lösung durch Alkohol zunächst meist als Oel, welches am Boden des Gefässes, wo sich eine grössere Menge angesammelt hat, nach und nach zu einer strahlig-krystallinischen Masse erstarrt, während es sich an den Wänden in Form kleiner Nädelchen oder schmaler Täfelchen absetzt. Zuweilen fällt es indessen auch direct in kleinkrystallinischem Zustand.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $CO<^{CH_2NH_2}_{CH_2NH_2}.SO_4H_2$
C	19.58	19.36 pCt.
H	5.66	5.38 »
SO_4H_2	52.18	52.69 »

Die Analyse des aus dem schwefelsauren Salz dargestellten Platindoppelsalzes des Diamidoacetons [2]) ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Ber. für $CO<^{CH_2NH_2.HCl}_{CH_2NH_2.HCl}.PtCl_4$
Pt	39.10	39.12 pCt.
C	7.27	7.24 »
H	2.28	2.01 »

Das Diamidoacetonplatinchlorid krystallisirt aus heissem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser mit 2 Mol. Krystallwasser, die es beim Erwärmen auf dem Wasserbade verliert.

	Gefunden	Ber. für $CO<^{CH_2NH_2.HCl}_{CH_2NH_2.HCl}.PtCl_4+2H_2O$
H_2O	6.70	6.76 pCt.

Ich habe dieses Salz bei der Untersuchung der Producte der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester des Oefteren in

[1]) Diese Berichte XXII, 116.

[2]) Diese Berichte XXI, 3328.

Händen gehabt und konnte dabei die Wahrnehmung machen, dass es je nach den Umständen, unter denen die Krystallisation erfolgt, ein sehr verschiedenes Aussehen annehmen kann, so dass es oft schwer ist, es wiederzuerkennen. Es krystallisirt zuweilen in rhombisch gestalteten vierseitigen, zuweilen in sechseitigen Täfelchen. Aus heissem Wasser fällt es meist in Form dünner, schief abgeschnittener, lang gezogener Blätter, die sich zu säulenartigen Gebilden aneinandersetzen. Durch sehr langsames Verdunstenlassen der wässrigen Lösung kann man es in grossen, gut ausgebildeten Krystallen erhalten.

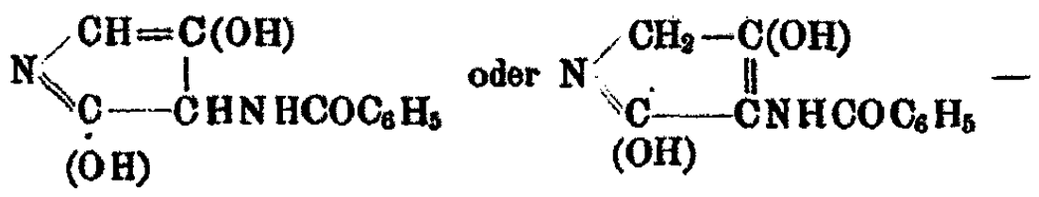
Wie oben erwähnt wurde, zersetzt sich das fragliche Product der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester beim Erhitzen in Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin.

Der Körper wurde in einer Retorte im Oelbade 6 Stunden auf 140—150° erhitzt. Der Hals der Retorte füllte sich mit einem Sublimat, das sich als Benzoësäure erwies. Der Retorteninhalt wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt. Er krystallisirte zunächst in Nadeln; nach weiterem zweimaligen Umkrystallisiren erhielt ich ihn in Nadeln, die mit Blättern untermischt waren. Das reine Dioxybenzamidopyrrolin fällt aus heissem Methylalkohol in blätterigen Krystallen aus; jedoch können sehr geringe Verunreinigungen zu einer Krystallisation in Nadeln Veranlassung geben [1]) Der Schmelzpunkt des Körpers lag bei 200.5° und die Analyse ergab für die Formel $C_{11}H_{10}N_2O_3$ hinreichend stimmende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{10}N_2O_3$
C	60.74	60.56 pCt.
H	5.21	4.59 »

Auch im Uebrigen zeigte er die Eigenschaften des Dioxybenzamidopyrrolins.

Bei dieser Gelegenheit sei es mir gestattet, dem früher über das Verhalten dieses Körpers —

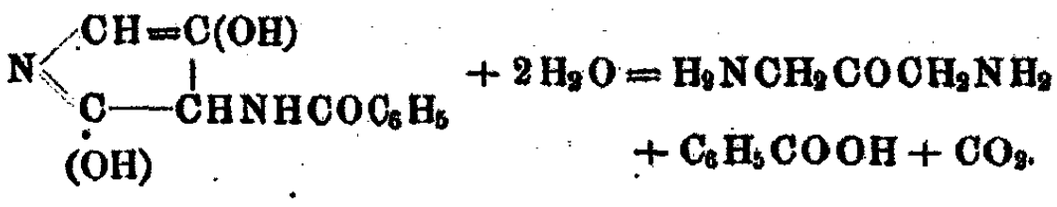


Mitgetheilten Einiges ergänzend hinzuzufügen. Das Dioxybenzamidopyrrolin ist nicht nur in salzsäurehaltigem, wie früher angegeben wurde, sondern auch in reinem Wasser in der Wärme etwas löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in gezackten, blättrigen Krystallaggregaten. In Alkohol ist es leicht löslich, und diese Lösung wird durch wenig Eisenchlorid blau, durch mehr grün gefärbt. Der Körper verhält sich wie eine Säure und löst sich leicht in kohlen-

[1]) Diese Berichte XXII, 118.

sauren Alkalien und in Ammoniak. Calcium-, Baryum-, Blei-, Zink-, Kupfer- und Silbersalz sind leicht löslich. Charakteristisch ist das starke Reductionsvermögen des Körpers. Die Lösung des Silbersalzes scheidet selbst im Dunkeln metallisches Silber ab. Versetzt man die Lösung des Kalksalzes nach und nach mit einer solchen von essigsaurem Kupfer, so färbt sie sich gelb, resp. röthlichgelb, bei weiterem Zusatz gelbgrün und schliesslich grün. Beim Erwärmen tritt sofort Abscheidung von Kupferoxydul ein. Aber auch bei längerem Stehen bei Zimmertemperatur setzt sich nach und nach ein Niederschlag von Kupferoxydul ab, vielleicht gemengt mit kleinen Mengen eines Kupferoxydulsalzes.

Erhitzt man Dioxybenzamidopyrrolin mit der vierzehnfachen Menge eines Säuregemisches, bestehend aus gleichen Theilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser, längere Zeit am Rückflusskühler, so wird es unter Bildung von Benzoësäure, Diamidoaceton und Kohlensäure zersetzt:



$$+ 2H_2O = H_2NCH_2COCH_2NH_2 + C_6H_5COOH + CO_2.$$

Die Zersetzungsproducte wurden in ähnlicher Weise isolirt, wie s. Z. beim Dibenzamidodioxytetrol. Das Vorhandensein von Diamidoaceton wurde durch die Analyse des Platindoppelsalzes constatirt.

	Gefunden	Ber. für $CO<^{CH_2NH_2 . HCl}_{CH_2NH_2 . HCl} . PtCl_4$
Pt	39.11	39.12 pCt.

Wenden wir uns nun wieder zu dem fraglichen Product der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester. Dasselbe konnte in Anbetracht der oben gegebenen Thatsachen nicht ein Abkömmling des Phloroglucins sein, und es liegt die Annahme am nächsten, dass dasselbe als Hippurylhippursäure oder ein ihr nahestehender Körper von der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$ zu betrachten sei. Einem solchen Körper kommt die gleiche procentische Zusammensetzung zu, wie einem $1^1/_2$ Mol. Krystallwasser haltenden Tribenzamidophloroglucin, und es ist selbstverständlich, dass die Möglichkeit, dass ein solcher Körper vorliegen könne, bereits zur Zeit meiner ersten Veröffentlichung über diesen Gegenstand in Betracht gezogen worden war. Die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$ wurde indessen damals verworfen, weil die Analyse des Bleisalzes für einen um die Elemente des Wassers ärmeren Körper sprach. Es musste sich nunmehr die Vermuthung aufdrängen, dass das damals analysirte Bleisalz nicht rein war, wohl wahrscheinlich gemengt mit metallreicherem basischem Salz, und dass

es einem Zufall zuzuschreiben ist, dass sein Bleigehalt gerade mit demjenigen eines Bleisalzes des Tribenzamidophlorogluoins übereinstimmte. Ich suchte obige Formel durch die Analyse eines anderen Salzes zu controliren. Nur das Bleisalz ist in Wasser schwer löslich, die übrigen Salze sind leicht löslich und wenig charakterisirt. Ich stellte das Baryumsalz her, indem ich den reinen Körper in ziemlich viel Wasser eintrug und auf dem Wasserbade mit überschüssigem kohlensaurem Baryum erwärmte. Sodann wurde einmal aufgekocht, die Lösung filtrirt und im Vacuum über Schwefelsäure eingedunstet. Das Baryumsalz scheidet sich aus der fast bis zur Trockene eingeengten Lösung in Form einer farblosen, nach dem Trocknen über Schwefelsäure und sodann auf dem Wasserbade stark hygroskopischen Masse ab. Sein Baryumgehalt bestätigte die Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}BaN_2O_5$
Ba	28.71	28.84 pCt.

Was nun die Constitution des Körpers betrifft, so ist oben bereits darauf hingewiesen, dass die Hippurylhippursäure,

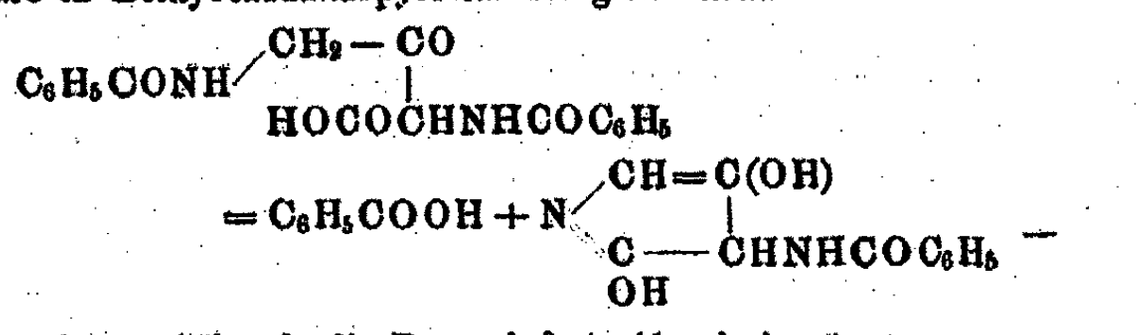
$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2CO \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ C_6H_5CONHCHCOOH \end{array},$$

die empirische Formel $C_{18}H_{16}N_2O_5$ besitzt. Ihre Bildung ist leicht verständlich; unter dem Einfluss von Natriumäthylat entsteht aus dem Hippursäureester der Ester derselben, welcher bei der nachträglichen Behandlung der Reactionsproducte mit Wasser verseift wird. Allerdings sind die Acetessigsäuren nach den Untersuchungen von Ceresole [1]) einbasisch, während der Körper $C_{18}H_{16}N_2O_5$ zweibasisch ist. Aber diese Differenz könnte durch das Vorhandensein nicht nur der Carbonylgruppe in β-Stellung, sondern auch der elektronegativen Benzamidogruppe in α-Stellung bewirkt sein, was den Körper befähigen könnte, neben dem Wasserstoffatom der Carboxylgruppe auch das α-Wasserstoffatom beim Behandeln mit kohlensauren Salzen leicht gegen Metalle auszutauschen. Auch harmonirt die Spaltung des Körpers durch Säuren unter Bildung von Benzoësäure und Diamidoaceton mit dem Verhalten, welches man einer Dibenzamidoacetessigsäure zuschreiben müsste:

$$\begin{array}{l} C_6H_5CONHCH_2COCHCOOH \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad NHCOC_6H_5 \end{array} + 2H_2O$$
$$= 2C_6H_5COOH + NH_2CH_2COCH_2NH_2 + CO_2.$$

[1]) Ceresole, diese Berichte XV, 1326, 1871.

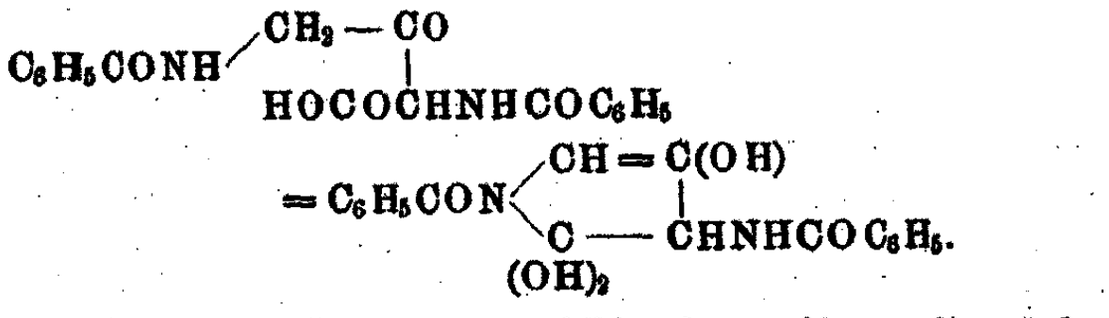
Dürfte man nun noch annehmen, dass eine Dibenzamidoacetessigsäure beim Erhitzen unter Ausscheidung eines Benzoyls als Benzoësäure in Dioxybenzamidopyrrolin übergehen kann —



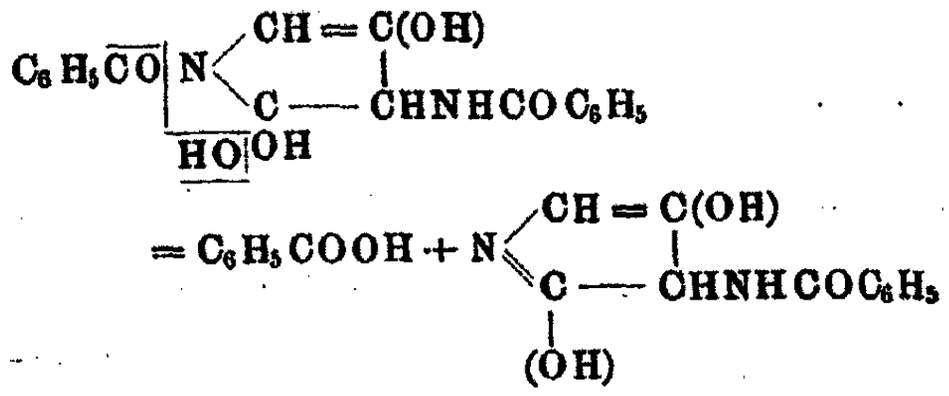
also sich verhält wie die Benzoyl-δ-Amidovaleriansäure,

$$C_6H_5CONHC_4H_8COOH,$$

welche nach Schotten[1]) beim Erhitzen glatt in Benzoësäure und Oxypiperidin, C_5H_9ON, zerfällt, so würden die Umwandlungen des Körpers erklärt sein. Aber mir scheint diese Annahme unzulässig. Ein der Acetessigsäure so nahe stehender Abkömmling sollte danach beim Erhitzen nicht Kohlensäure abspalten und in ein Derivat des Acetons übergehen, sondern sein Carboxyl sollte in einen Ammoniakrest eingreifen unter gleichzeitiger Verdrängung einer Benzoylgruppe, welche sich in denselben Bindungsverhältnissen befindet, wie das Benzoyl in der Hippursäure. Es erscheint mir daher wahrscheinlich, dass nicht erst bei der Entstehung des Dioxybenzamidopyrrolins Ringschliessung eintritt, sondern alsbald nach dem Entstehen der Hippurylhippursäure im Sinne der Gleichung:



Der Uebergang in Benzoësäure und Dioxybenzamidopyrrolin würde dann in der einfachen Weise



erfolgen können.

[1]) Diese Berichte XXI, 2239.

Für diese Auffassung spricht die Leichtigkeit, mit der dieser Uebergang erfolgt. Bereits beim Erwärmen des fraglichen Körpers auf dem Wasserbade tritt Geruch nach Benzoësäure auf, und bei 6 — 7 stündigem Erhitzen von etwa $^3/_4$ g auf 115 — 117° konnte ein Gewichtsverlust von 16.14 pCt. constatirt werden, während der Körper beim Austreiben aller Benzoësäure eine Gewichtsabnahme von 35.9 pCt. zeigen müsste; es war demnach bereits fast die Hälfte in Dioxybenzamidopyrrolin übergegangen.

Für die gemachte Annahme spricht ferner das vielfach sehr ähnliche Verhalten, das der in Rede stehende Körper und das Dioxybenzamidopyrrolin zeigen, so das reducirende Verhalten gegen Kupferoxyd und Silberoxyd und namentlich die ganz gleiche Reaction, die beim Versetzen der alkoholischen Lösungen beider mit Eisenchlorid eintritt. Beide Lösungen färben sich auf Zusatz von wenig Eisenchlorid tief blau, welche Farbe auf Zusatz von genügenden Mengen Eisenchlorids in grün übergeht, so dass sie mit Hülfe dieser Reaction nicht von einander unterschieden werden können.

Baeyer hat zuerst gezeigt, dass die Säureamide nicht alle gleich constituirt sind, sondern dass man zwei Arten von Bindungsweisen zu unterscheiden hat, die er mit dem Namen der Lactam- und der Lactimbindung belegte. Die Entstehung beider Klassen bei der Amidbildung lässt sich in gleichmässiger Weise erklären und wird wohl am leichtesten verständlich durch die Annahme — welche übrigens auch sonst Manches für sich hat, worauf hier indessen nicht eingegangen werden soll — dass das Amin in erster Linie auf das Carbonyl der Säure einwirkt, und zwar in derselben Weise, wie auch sonst die Wirkung der Amine auf carbonylhaltige Körper, wie Aldehyde u. s. w. stattfindet, nämlich unter Bildung eines Hydroxyls und Einschiebung eines Ammoniakrestes, und dass erst in zweiter Linie Abspaltung von Wasser, Alkohol u. s. w. erfolgt, wobei dann je nach der Natur der betreffenden Verbindung Lactam- oder Lactimbindung eintritt. Tritt demnach z. B. eine Säure XCOOH mit einem Amin YNH_2 unter Bildung eines Amides in Reaction, so verläuft der Process in den folgenden beiden Phasen:

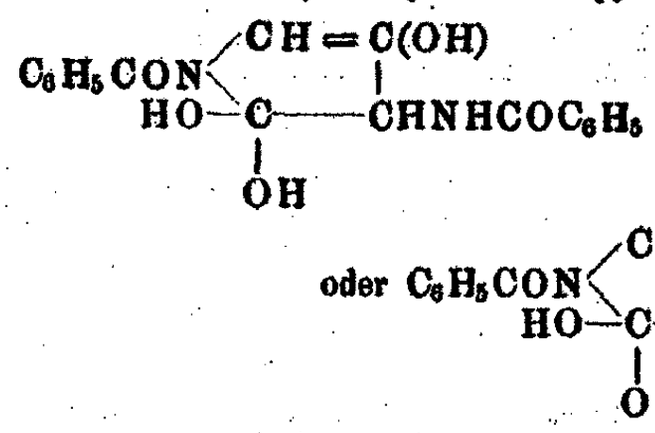
$$\underset{\text{Säure}}{XCOOH} + \underset{\text{Amin}}{NH_2Y} = XC\begin{matrix}OH\\OH\\NHY\end{matrix},$$

$$XC\begin{matrix}OH\\OH\\NHY\end{matrix} = \underset{\text{Lactam}}{XCONHY} + H_2O$$

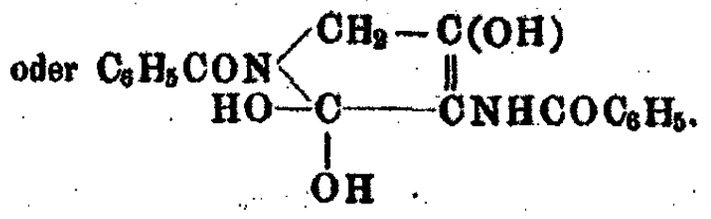
$$\text{oder } XC\begin{matrix}OH\\OH\\NHY\end{matrix} = XC\begin{matrix}OH\\\\NY\end{matrix} + H_2O.$$

Lactim

Den Verbindungen nun, welche nach obiger Annahme in der ersten Phase der Amidbildung entstehen, analog zusammengesetzt glaube ich das Benzoyltrioxybenzamidopyrrolin betrachten zu sollen:



oder



Die Vervollständigung der Amidbildung wird bei gewöhnlicher Temperatur durch die Anwesenheit der Benzoylgruppe verhindert. Sie tritt aber bei mässig hoher Temperatur unter Abspaltung von Benzoësäure ein. Dass die Formel des Benzoyltrioxybenzamidopyrrolins auch im Uebrigen das Verhalten des Körpers erklärt, ist ohne Weiteres ersichtlich.

Körper $C_{36}H_{38}N_4O_6$ (Vierfach hydrirtes Disanhydrotetrabenzamidotetraoxyoktol [?]).

Es wurde bereits in der ersten Abhandlung über die Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester [1]) erwähnt, dass neben den beiden Hauptproducten in sehr geringer Menge ein gelber Körper entsteht. Derselbe ist jenen beigemengt und zwar je nach den Umständen bald mehr dem einen, bald mehr dem anderen und bleibt beim Umkrystallisiren derselben aus Alkohol, resp. Wasser zurück. Er wurde durch Auskochen mit ziemlich viel Alkohol und mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Eisessig gereinigt. Man erhält ihn so in Form schön gelb gefärbter Nädelchen, welche bei raschem Erhitzen im Capillarrohr bei 270° noch nicht schmelzen, jedoch etwas unterhalb dieser Temperatur anfangen, sich dunkel zu färben. Die Analyse lieferte folgendes Resultat:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_{36}H_{38}N_4O_6$
C	70.72	70.66	70.80	70.59 pCt.
H	4.96	4.85	5.12	4.58 »
N	—	—	9.50	9.15 »

Der Körper ist in kaltem Alkohol nicht, in heissem kaum, auch in Eisessig selbst in der Hitze sehr schwer löslich. Basen gegenüber verhält er sich wie eine Säure, jedoch sind, wie es scheint, seine

[1]) Diese Berichte XXI, 3825.

sauren Eigenschaften schwächer als die des Dibenzamidodioxytetrols. Beim Uebergiessen mit kohlensaurem Natron geht er bei gewöhnlicher Temperatur langsam in Lösung. Ebenso wird er von Barytwasser aufgenommen. Aus dieser Lösung scheidet ihn Kohlensäure wieder ab, während er umgekehrt beim Erwärmen mit überschüssigem kohlensaurem Baryum Kohlensäure austreibt und in Lösung geht. Das Baryumsalz scheidet sich während des Eindunstens seiner Lösung auf dem Wasserbade in Form gelber Nädelchen aus.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{26}BaN_4O_6$
Ba	18.56	18.34 pCt.

Das Baryumsalz ist in Wasser sehr schwer löslich. Chlorcalcium erzeugt in der Lösung desselben, wenn sie nicht allzu verdünnt ist, einen gelben Niederschlag. Versetzt man sie mit salpetersaurem Silber, so erhält man eine hellgelbe Fällung, die sich aber bei längerem Stehen unter der Flüssigkeit selbst im Dunkeln braunroth färbt. Beim Erhitzen des Niederschlages in der Flüssigkeit wird derselbe dunkelbraun und die Lösung erscheint bräunlich, resp. röthlich gefärbt. Essigsaures Kupfer erzeugt in der Lösung des Baryumsalzes einen hellgrünen Niederschlag.

Löst man den gelben Körper in Ammoniak und versetzt die Lösung mit Chlorcalcium, so fällt das schwer lösliche Calciumsalz als gelber Niederschlag aus.

	Gefunden	Ber. für $C_{36}H_{26}CaN_6O_4$
Ca	5.89	6.15 pCt.

Gegen das Säuregemisch aus gleichen Theilen Schwefelsäure, Eisessig und Wasser ist der Körper beständiger als Dibenzamidodioxytetrol. Beim Kochen damit bleibt er unverändert, ebenso beim Erhitzen auf 120°. Bei 130° wird er jedoch bei zweistündiger Dauer der Einwirkung so gut wie vollständig zersetzt. Unter den Producten der Zersetzung konnte nur Benzoësäure nachgewiesen werden. Die übrigen waren in eine unerquickliche, braunschwarze Masse verwandelt, aus der man um so weniger hoffen durfte, einen Körper isoliren zu können, als für die Reaction nur $^1/_2$ g Substanz in Anwendung kommen konnte. Der gelbe Körper bildet sich nämlich bei der Einwirkung von Natriumäthylat auf Hippursäureester in so ausserordentlich geringer Menge, dass das spärliche Material für die wenigen oben angeführten Versuche bei einer grossen Anzahl von Darstellungen von Dibenzamidodioxytetrol mühsam gesammelt werden musste.

Es ist selbstverständlich, dass diese wenigen Versuche nicht ausreichend sein können, um mit hinreichender Sicherheit Schlüsse auf die Constitution des in Rede stehenden Körpers zu gestatten. In-

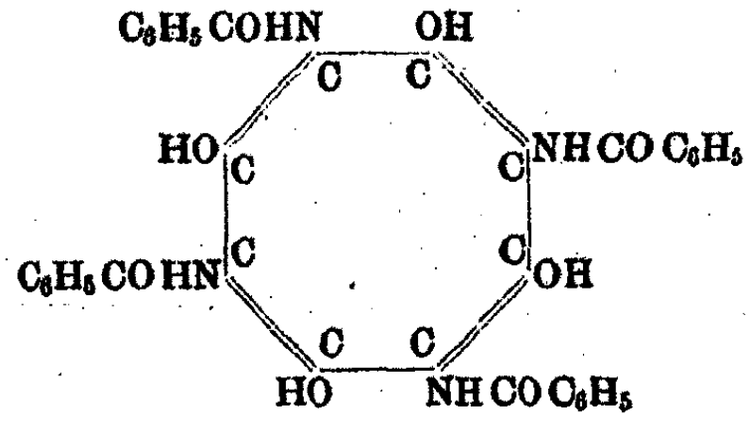
dessen glaube ich trotzdem nicht, die folgenden Betrachtungen zurückhalten zu sollen.

Die Analysen des Körpers und seiner Salze führen zur einfachsten Formel $C_{18}H_{14}N_2O_3$. Nimmt man an, dass er in ähnlicher Weise entsteht, wie das gleichzeitig gebildete Dibenzamidodioxytetrol, und vergleicht man seine physikalischen Eigenschaften mit denen des letzteren, welches 18 Atome Kohlenstoff im Molekül enthält, so kommt man zu dem Schluss, dass sein Moleculargewicht grösser sein muss. Ich gebe ihm daher die Formel $C_{36}H_{28}N_4O_6$.

Die Hippursäure enthält 9 Atome Kohlenstoff; der Körper ist daher wohl aus 4 Molekülen Hippursäure entstanden. Vergegenwärtigt man sich nun, dass das Natriumäthylat in erster Linie auf Hippursäureester unter Bildung von Hippurylhippursäureester

$$C_6H_5CONHCH_2COCHCOOC_2H_5$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad NHCOC_6H_5$$

einwirkt, so liegt es nahe, sich einen Körper, an dessen Bildung sich 4 Moleküle Hippursäure betheiligt haben, in derselben Weise aus diesem Ester entstanden zu denken, wie unter dem Einfluss des Natriumäthylats aus 2 Molekülen Hippursäureester Dibenzamidodioxytetrol entsteht. Man gelangt so zu einem Körper, dem, wenn ich die bei dem Dibenzamidodioxytetrol angewandte Formulirung auch hier beibehalte, die Constitution

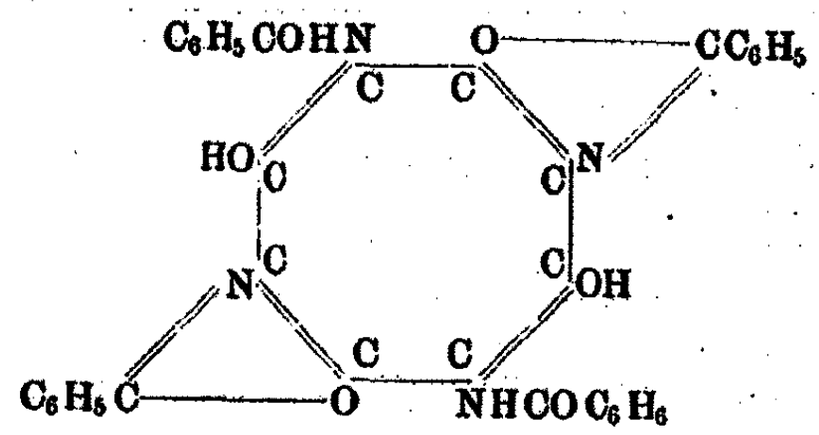


zukommt, also zu einem Abkömmling des Kohlenwasserstoffs, C_8H_8, mit ringförmigem Kohlenstoffskelett, des Oktols.

Ein so constituirter Körper, $C_{36}H_{28}N_4O_8$, enthält zwei Sauerstoffatome mehr im Molekül als der aus dem Hippursäureester gewonnene, und es entsteht die Frage — wenn die oben gegebenen Reactionen in der That die Bildung des letzteren bedingen — wie der Verlust an Sauerstoff zu erklären ist.

Die Körper der Benzolreihe, welche Benzamidogruppen und Hydroxylgruppan in *o*-Stellung enthalten, spalten im Allgemeinen

leicht Wasser ab unter Bildung von Benzenylverbindungen. Tritt auch hier eine analoge Abspaltung von zwei Molekülen Wasser ein, so dass ein Körper $C_{36}H_{24}N_4O_6$ —



entsteht, so könnte ein solcher Körper unter dem Einfluss reducirend wirkender Substanzen, wie sie vorhanden sind, indem zwei Doppelbindungen in einfache übergehen, 4 Wasserstoffatome aufnehmen und einen Körper von der Formel $C_{36}H_{28}N_4O_6$ liefern [1]).

Jedenfalls erklärt die Constitutionsformel, zu welcher man auf Grund obiger Betrachtungen gelangt, das Verhalten des Körpers, soweit dasselbe beobachtet ist, in befriedigender Weise. Das Vorhandensein zweier phenolartig gebundener Hydroxylgruppen erklärt, dass der Körper zwei Wasserstoffatome gegen Metalle austauschen kann. Jeder der Hydroxylgruppen ist eine elektronegative Benzamidogruppe benachbart. Hierdurch erklärt sich jene Mittelstellung, die er in Betreff seiner sauren Eigenschaften zwischen Phenolen und Carbonsäuren einnimmt. Er ist befähigt, die Kohlensäure aus kohlensauren Salzen auszutreiben; andererseits wird er durch Kohlensäure aus seinem Baryumsalz wieder abgeschieden. Seine sauren Eigenschaften sind schwächer als die des Dibenzamidodioxytetrols, in welchem jeder Hydroxylgruppe zwei Benzamidogruppen benachbart sind. Auch erklärt die Formel die Thatsache, dass der Körper beim Erhitzen mit Säuren unter Abspaltung von Benzoësäure zersetzt wird.

---

[1]) Ich möchte nicht zu bemerken unterlassen, dass die analytischen Daten mit Ausnahme des Wasserstoffgehaltes ebensowohl zur Formel $C_{36}H_{24}N_4O_6$ als zur Formel $C_{36}H_{28}N_4O_6$ passen. Der Formel $C_{36}H_{24}N_4O_6$ entsprechen 71.05 pCt. Kohlenstoff, 3.95 pCt. Wasserstoff, 9.21 pCt. Stickstoff, einem Baryumsalz $C_{36}H_{22}N_4O_6 . Ba$, 18.44 pCt. Baryum, dem Calciumsalz $C_{36}H_{22}N_4O_6 . Ca$ 6.19 pCt. Calcium. Indessen weicht der bei drei Analysen, welche von Material von zwei verschiedenen Darstellungen gemacht wurden, gefundene Wasserstoffgehalt so bedeutend von dem für die Formel $C_{36}H_{24}N_4O_6$ berechneten ab, dass man dieselbe nicht als richtig ansehen kann.

Indessen ist das Beobachtungsmaterial zu klein, um in genügender Weise die aufgestellte Constitutionsformel stützen zu können. So interessant nun auch eine weitere Untersuchung des Körpers gewesen wäre, so musste ich mir sie dennoch versagen in Anbetracht der allzuschwierigen Beschaffbarkeit genügender Mengen Materials.

Kiel, im Juli 1889.

374. Robert Otto: Synthese des symmetrischen Diphenylsulfonacetons mittelst des symmetrischen Tetrachloracetons.

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

(Eingegangen am 31. Juli.)

In einer gemeinschaftlich mit W. Otto veröffentlichten Abhandlung: Beiträge zur Kenntniss der Sulfonketone[1]), habe ich u. A. ein Diphenylsulfonsubstitut des Acetons beschrieben, welches aus dem monobromsubstituirten Dimethylaceton durch Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium in alkoholischer Lösung entsteht. Die Verbindung wurde u. A. auf Grund ihres Verhaltens gegen kaustisches Kali, wodurch sie sich gemäss der Gleichung:

$$\begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\ CO\\ CH_2SO_2C_6H_5\end{matrix} + KaOH = \begin{matrix}CH_2SO_2C_6H_5\\ COOKa\end{matrix} + CH_3SO_2C_6H_5$$

in Phenylsulfonacetsäuresalz und Methylphenylsulfon zerlegen liess, als symmetrisches Diphenylsulfonaceton angesprochen. Bei der bekannten schweren Zugänglichkeit der symmetrischen Dihalogensubstitute des Acetons wurde darauf verzichtet, diese Annahme von der symmetrischen Constitution des Diphenylsulfonacetons durch eine Synthese desselben, etwa aus dem symmetrischen Dichloraceton und Benzolsulfinsäuresalz, weiter zu erhärten. Nun hat neuerdings Th. Zincke im Vereine mit O. Kegel[2]) nachgewiesen, dass das Phloroglucin sich

[1]) Journ. für prakt. Chem. (N. F.) XXXVI, 403. — I. A. diese Berichte XXI, Ref. 101. Ich will hier bemerken, dass in dem Autorenregister zu diesem Bande der Berichte die Arbeit fälschlich unter dem Titel: »Beiträge zur Kenntniss der Sulfonsäure« angegeben, in dem Sachregister dagegen garnicht aufgeführt worden ist.

[2]) Ueber symmetrisches Tetrachloraceton; diese Berichte XXII, 1478.

unter dem Einflusse von Chlor unter Bildung reichlicher Mengen von symmetrischem Tetrachloraceton zersetzt, und so schien es denn angezeigt, mittelst dieser leicht erhältlichen Verbindung die Synthese jenes Diphenylsulfonacetons zu versuchen.

Angeregt durch eine Arbeit von Emil Fromm[1]), worin der Nachweis geliefert wurde, dass aus den Halogensubstituten der dem Typus:

$$\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\!>\!C:(SO_2R')_2 \text{ oder } H_2:C:(SO_2R')_2$$

angehörenden Disulfone die Halogene leicht, schon durch Kochen mit wässriger Kalilauge, abgespalten werden, aber keineswegs unter Bildung von entsprechenden Hydroxylsubstituten, sondern unter Regenerirung der Sulfone, aus welchen sich die Substitute mehr oder weniger leicht durch Einwirkung des Halogens erzeugen lassen, und dass diese eigenthümliche, seltene Reduction sich durch einen gleichzeitig verlaufenden Oxydationsprocess erklärt, wobei Mangels eines anderen leicht oxydablen Körpers ein erheblicher Theil des regenerirten Sulfons bis zur Bildung von Schwefelsäure Oxydation erleidet:

1. $$\begin{matrix}CH_3\\Br\end{matrix}\!>\!C:(SO_2C_2H_5)_2 + KaOH = \begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\!>\!C:(SO_2C_2H_5)_2 + KaBr$$

2. $$\begin{matrix}CH_3\\OH\end{matrix}\!>\!C:(SO_2C_2H_5)_2 = \begin{matrix}CH_3\\H\end{matrix}\!>\!C:(SO_2C_6H_5)_2 + O$$

wurde von mir das Verhalten von Dihalogensubstituten von Kohlenwasserstoffen, Fettsäuren und deren Estern gegen sulfinsaure Alkalisalze eingehend studirt. Dabei stellte sich das Gesetz heraus, dass jene Verbindungen, im Falle sie die Halogenatome an ein Kohlenstoffatom gebunden enthalten, bei Einwirkung von 2 Aequivalenten sulfinsaurem Salz in wässriger Flüssigkeit nur das eine der Halogenatome gegen RSO_2 austauschen, für das zweite hingegen Wasserstoff eintauschen, indem, ähnlich wie bei den von E. Fromm beobachteten Reactionen, neben den Substitutionsvorgängen eine Oxydation in Folge Wasserzersetzung stattfindet[2]). So giebt z. B. das Monojodsubstitut des Methylphenylsulfons bei Einwirkung von benzolsulfinsaurem Natrium Methylphenylsulfon neben Jodnatrium, Jodat, freiem Jod, Benzolsulfonsäure und anderen Oxydationsproducten:

$$CH_2J.SO_2C_6H_5 + H_2O = HJ + CH_3.SO_2C_6H_5 + O.$$

---

[1]) Zur Kenntniss der Disulfone; diese Berichte XXI, 185.

[2]) Ueber den Vorgang bei der Bildung von Monosulfonen aus deren Monohalogensubstituten und sulfinsauren Salzen sowie Alkoholaten; diese Berichte XXI, 652.

War das von mir aufgestellte Gesetz richtig, so musste aus dem symmetrischen Tetrachloraceton bei Einwirkung von benzolfinsaurem Natrium, neben Oxydationsproducten, symmetrisches Diphenylsulfonaceton entstehen, nach Gleichung:

$$\begin{aligned} &\dot{C}HCl_2 \\ &\dot{C}O \quad + 2\,C_6H_5SO_2Na + 2\,H_2O \\ &\dot{C}HCl_2 \\ &\dot{C}H_2SO_2C_6H_5 \\ = &\dot{C}O \quad + 2NaCl + O_2 + 2HCl. \\ &\dot{C}H_2SO_2C_6H_5 \end{aligned}$$

Der Versuch hat die Richtigkeit der Voraussetzung und somit die weitere Stichhaltigkeit des genannten Gesetzes, sowie auch die symmetrische Constitution des auf dem oben angegebenen Wege erhaltenen Diphenylsulfonacetons dargethan, da dieses sich in allen Stücken mit dem aus dem symmetrischen Tetrachloraceton dargestellten und gleich zusammengesetzten Körper identisch erwies.

10 g symmetrischen Tetrachloracetonhydrats, genau nach dem Vorgange von Th. Zincke und O. Kegel aus Phloroglucin dargestellt, wurden mit der 4 Molekülen entsprechenden Menge benzolsulfinsauren Natriums in verdünntem Weingeist gelöst und dann am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die anfangs neutral reagirende und ungefärbte Flüssigkeit ward bald mehr und mehr sauer und braun. Sie hatte nach etwa 3tägigem Erhitzen eine deutliche Menge eines wenig gefärbten krystallinischen Körpers abgeschieden, der sich leicht durch Waschen, anfangs mit Alkohol, dann mit Wasser und schliesslich durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in den Zustand völliger Reinheit überführen liess. Er besass die Zusammensetzung eines Diphenylsulfonacetons (Gefunden: 53.3 pCt. Kohlenstoff und 4.3 pCt. Wasserstoff. Theorie: 53.3 pCt. Kohlenstoff und 4.1 pCt. Wasserstoff) und glich in all' und jeder Beziehung dem in der oben erwähnten Abhandlung näher beschriebenen Diphenylsulfonaceton. Wie dieses stellte er rectanguläre Tafeln von sarkem Glasglanze dar, die bei 149° schmolzen, sich in Wasser gar nicht, sehr schwer in Weingeist, Aether und Benzol, leichter in Chloroform und siedendem Eisessig lösten. Die von dieser Verbindung abgehende saure alkoholische Flüssigkeit wurde nach der Neutralisation mit Natriumcarbonat im Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand hinterliess beim Aufnehmen in Wasser dunkle harzige Producte, die nicht näher untersucht wurden, in wesentlicher Menge; die wässrige Lösung enthielt ausser wenig unverändertem benzolsulfinsaurem Natrium reichliche Mengen von benzolsulfonsaurem Natrium und auch schwefelsaures Natrium. Das aus derselben dargestellte benzolsulfonsaure

Salz enthielt nach dem Trocknen bei 120° 12.9 pCt. Natrium. $C_6H_5NaSO_3$ verlangt 12.8 pCt. Natrium.

Die geringe Ausbeute an Diphenylsulfonaceton — es wurden höchstens 0.75 g aus 10 g Tetrachloraceton erhalten — im Vereine mit dem Umstande, dass bei der Reaction auch Schwefelsäuresalz neben Benzolsulfonsäuresalz entstand, beweist, dass, ähnlich wie bei den oben angedeuteten Versuchen, bei der Bildung des Diphenylsulfonacetons ein nicht unwesentlicher Theil der Verbindung den dabei stattfindenden Oxydationsvorgängen sofort wieder zum Opfer fällt.

---

375. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber die Verwandlung des Pyrrols in Tetramethylendiamin.

(Eingegangen am 1. August.)

Vor einigen Jahren haben Ciamician und Dennstedt[1]) bei Behandlung des Pyrrols mit Hydroxylamin die Bildung eines festen, in Wasser unlöslichen Körpers beobachtet, welchem die Zusammensetzung

$$C_4H_8N_2O_2$$

zukommt.

Ueber die Constitution dieser merkwürdigen Verbindung ist bis jetzt nichts bekannt geworden, nur der Eine von uns hat, gelegentlich einer Zusammenstellung sämmtlicher Pyrrolderivate[2]), die Vermuthung ausgesprochen, dass das Pyrrolhydroxylamin (diese Bezeichnung ist damals für die in Rede stehende Verbindung gewählt worden) möglicherweise als das Dioxim des bis jetzt unbekannten Bernsteinsäurealdehyds aufgefasst werden könnte:

$$\begin{matrix} CH_2 . CH:NOH \\ | \\ CH_2 . CH:NOH \end{matrix}$$

Von diesem Gedanken ausgehend haben wir das sogenannte Pyrrolhydroxylamin zum Gegenstande unserer Untersuchungen gemacht, welche in der That die gemachte Voraussetzung in sehr willkommener Weise bestätigt haben.

Ueber die Darstellung des Pyrrolhydroxylamins haben wir nur wenig den früher gemachten Angaben nachzutragen. Man erhält die

---

[1]) Diese Berichte XVII, 533.

[2]) G. Ciamician, Il pirrolo ed i suoi derivati. Roma 1887.

Verbindung am besten durch 17stündiges Sieden auf dem Wasserbade einer Lösung von 10 g Pyrrol und 12 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 g 90procentigem Alkohol mit 8 g wasserfreiem, kohlensaurem Natron. Während des Siedens bildet sich am Rückflusskühler ein Sublimat von kohlensaurem Ammon und die Flüssigkeit gewinnt eine lichtgelbe Färbung. Man destillirt, um eine Verfärbung des Productes zu vermeiden, am besten im luftverdünnten Raume, den Alkohol ab und wäscht den Rückstand zunächst mit Wasser und schliesslich mit 60procentigem Alkohol. Man erhält auf diese Weise in 35procentiger Ausbeute eine fast weisse, krystallinische Masse, die ohne weiteres zu den meisten Versuchen verwendet werden kann. Um uns von der Richtigkeit der oben angegebenen Formel noch einmal zu überzeugen, haben wir die Verbindung aus Alkohol unter Anwendung von Knochenkohle einige Male umkrystallisirt und analysirt. Die so gereinigte, aus kleinen, weissen, bei 173° [1]) zu einer farblosen Flüssigkeit schmelzenden Kryställchen bestehende Verbindung gab Zahlen, welche der von Ciamician und Dennstedt aufgestellten Formel vollkommen entsprechen.

	Gefunden	Berechnet für $C_4H_6N_2O_2$
C	41.32	41.38 pCt.
H	7.10	6.89 »

Wir haben auch nicht unterlassen, die Moleculargrösse des Pyrrolhydroxylamins nach der Raoult-Beckmann'schen Methode zu ermitteln, sind jedoch wegen der geringen Löslichkeit der Verbindung in den gebräuchlichen Lösungsmitteln auf Schwierigkeiten gestossen, welche die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt haben. Die folgenden Zahlen lassen jedoch trotzdem keinen Zweifel über die Richtigkeit der von uns angenommenen Formel aufkommen.

Concentration	Erniedrigung	gefundenes Moleculargewicht	für $C_4H_6N_2O_2$ ber.
0.2397	0.093°	100	116

Die Bestimmung wurde in Eisessiglösung ausgeführt.

Reduction des Pyrrolhydroxylamins.

Um über die Constitution unserer Verbindung Aufschluss zu erhalten, haben wir dieselbe nach der Ladenburg'schen Methode reducirt und sind dabei zu dem bemerkenswerthen Resultate gelangt, dass das als Dioxim aufzufassende Pyrrolderivat bei der Reduction sich glatt in Tetramethylendiamin verwandelt.

---

[1]) In der Abhandlung von Ciamician und Dennstedt in diesen Berichten XVII, 533 ist durch ein Versehen 175° gedruckt worden.

Die Reduction wurde nach Ladenburg in üblicher Weise, durch Eintragen von Natrium in eine eitelalkoholische Lösung der Verbindung, bewirkt, und zwar so lange, als das Metall bei Siedehitze noch aufgenommen wurde. Auf 9 g Oxim wurden 450 ccm Eitelalkohol verwendet. Beim Destilliren des in Wasser gelösten Reactionsproductes erhält man eine stark alkalische Flüssigkeit, welche nach Neutralisation mit Salzsäure durch Eindampfen auf dem Wasserbade eine gelbroth gefärbte Salzmasse hinterlässt. Daraus lässt sich durch Versetzen mit Kali in wässeriger Lösung die Base wieder frei machen, welche bei nochmaliger Destillation und Eindampfen mit Salzsäure ein weniger gefärbtes Chlorhydrat liefert, welches aus siedendem gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so farblose Blättchen, welche bei der Analyse die vom salzsauren Tetramethylendiamin geforderten Zahlen lieferten.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2H_4(HCl)_2$
C	29.88	29.85 pCt.
H	9.08	8.70 »

Aus den alkoholischen Mutterlaugen konnten durch Abdestilliren des Alkohols neue Mengen des Chlorhydrates erhalten werden, beim weiteren Einengen der Filtrate schied sich eine nicht unbeträchtliche Menge Salmiak aus, und die letzten Mutterlaugen enthielten ein zerzerfliessliches Chlorhydrat, das nicht näher untersucht werden konnte.

Zur Feststellung der Identität unserer Base mit dem Ladenburg'schen Tetramethylendiamin haben wir zunächst aus dem analysirten salzsauren Salz in bekannter Weise die Base in Freiheit gesetzt. Dieselbe, eine farblose Flüssigkeit, siedet bei 764.5 mm bei 158—159°, raucht an der Luft und verwandelt sich durch starke Abkühlung in eine feste Krystallmasse, welche bei 27—28° wieder schmilzt. Ladenburg[1]) hat für die aus dem Aethylencyanid erhaltene Base den Siedepunkt 158—160° und den Schmelzpunkt 23—24° beobachtet.

Die freie Base gab bei der Analyse die folgenden Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N_2H_4$
C	54.70	54.55 pCt.
H	13.86	13.63 »

Wir haben auch das Benzoylderivat nach der Vorschrift von Udránszky und Baumann[2]) dargestellt und erhielten dasselbe aus Alkohol in Form von weissen, glänzenden Blättchen, welche bei 177—178° schmolzen. Die genannten Chemiker fanden für das Dibenzoyltetramethylendiamin den Schmelzpunkt 175—176°.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 780.

[2]) Diese Berichte XXI, 2938.

Auch dieses Derivat gab, wie es nicht anders zu erwarten war, der vorausgesehenen Formel entsprechende Zahlen.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8(NHCOC_6H_5)_2$
C	72.84	72.96 pCt.
H	7.02	6.76 »

Obwohl durch die mitgetheilten Versuche die Identität unserer Base mit dem Tetramethylendiamin ausserordentlich wahrscheinlich gemacht war, schien uns doch ein directer Vergleich der beiden Verbindungen unerlässlich. Wir sind deshalb Hrn. Prof. Dr. Ladenburg zu vielem Danke verpflichtet für die Freundlichkeit, die er uns erwiesen hat, indem er uns eine Probe seines salzsauren Tetramethylendiamins zur Verfügung stellte.

Der Vergleich der beiden Basen verschiedener Herkunft wurde uns ferner ausserordentlich erleichtert durch die freundliche Mitwirkung des Hrn. Dr. G. B. Negri, welcher mit seltener Geschicklichkeit die Identität der aus dem Pyrrol stammenden Base mit dem Tetramethylendiamin durch die Untersuchung der Krystallformen ihrer Chloroplatinate und Pikrate an mikroskopischen Präparaten feststellen konnte.

Das Platindoppelsalz unserer Base, durch Versetzen der verdünnten, wässerigen Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid in gelben Nadeln erhalten, gab bei einer Platinbestimmung die von der Theorie verlangte Zahl.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{14}N_2PtCl_6$
Pt	39.25	39.34 pCt.

Die vergleichende krystallographische Untersuchung der beiden Chloroplatinate gab folgendes Ergebniss:

Beide Substanzen erscheinen als gelbe, durchsichtige, mikroskopische, tafelförmige Krystalle (Fig. 1 und 2), welche nach der Kante a und deren Normalen nn_1 symmetrisch sind. Ebenfalls sind bei beiden Substanzen die Auslöschungsrichtungen dieselben und beziehungsweise der Kante a und deren Normale parallel.

Das Auftreten zusammengesetzter Krystalle (mehrere Individuen in paralleler Lage Fig. 3) ist beiden Platindoppelsalzen gemeinsam.

Fig. 1.

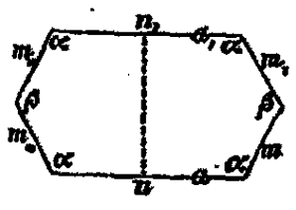


Fig. 2.

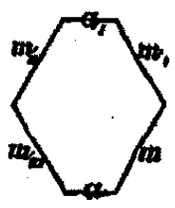
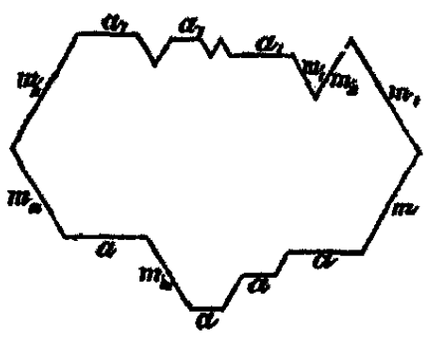


Fig. 3.



Aus den Messungen ergaben sich folgende Werthe:

Winkel	Platinsalz der Base aus Pyrrol			Platinsalz der Ladenburg'schen Base		
	Grenzwerthe	z	Mittel	Grenzwerthe	z	Mittel
$\alpha = [a : m]$	120° — 121° 50′	16	120° 52′	120° 10′ — 121° 51′	12	120° 40′
$\beta = [m : m_1]$	117° — 119° 10′	8	118° —	117° 55′ — 119° 10′	6	118° 48′

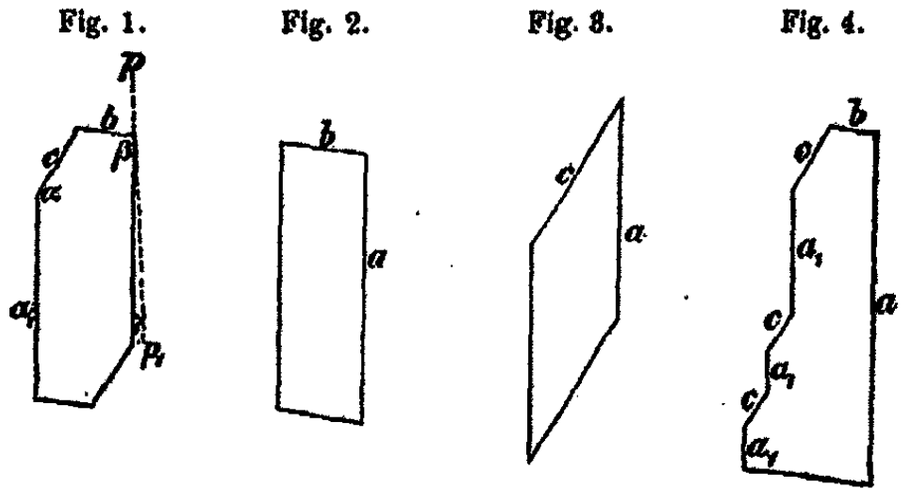
Pleochroismus sehr schwach.

Das Pikrat haben wir aus der Lösung des salzsauren Salzes durch Versetzen mit wässeriger Pikrinsäurelösung in Form von flachen, licht-grüngelben Nadeln erhalten. Die Untersuchung der Krystallform der Pikrate verschiedener Herkunft unter dem Mikroskop ergab folgendes Resultat.

Mikroskopische, gelbe bis gelbgrüne Krystalle, welche immer als asymmetrisch ausgebildete Tafeln vorkommen (Fig. 1, 2 und 3). Bei manchen Krystallen bemerkt man oscillatorische Combination der Flächen (Fig. 4). Eine Auslöschungsrichtung (pp_1) bildet, für weisses Licht, mit der Kante a gegen den ebenen Winkel [b : c], den Auslöschungswinkel γ.

Aus den Messungen ergeben sich die folgenden Winkelwerthe:

Fig. 1. Fig. 2. Fig. 3. Fig. 4.



Winkel	Pikrat der Base aus Pyrrol			Pikrat der Ladenburg'schen Base		
	Grenzwerthe	z	Mittel	Grenzwerthe	z	Mittel
$\alpha = [a' : c]$	146° 10′ — 148° 30′	18	147° 27′	146° — 148° 30′	10	147° 40′
$\beta = [a : b]$	97° 5′ — 99° 30′	12	98° 28′	98° — 100° 25′	10	99° 3′
γ-(Auslöschungswinkel)	2° 15′ — 4° 50′	20	3° 44′	2° 40′ — 4° 30′	12	3° 52′

Beide Pikrate zeigen stark ausgeprägten Dichroismus; die Schwingungen pp_1 geben eine gelbe bis gelbgrüne Färbung, während die normalen Schwingungen keine Färbung hervorbringen.

Wir haben auch das Golddoppelsalz unserer Base[1]) dargestellt und erhielten dasselbe beim Versetzen der nicht zu verdünnten Lösung des Chlorhydrates mit Goldchlorid in Form von fadenförmigen, verästelten, mikroskopischen Nadeln, die in heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und sich beim Erkalten daraus wieder abscheiden. Sie schmelzen unter Zersetzung gegen 210°.

Aus dem Mitgetheilten geht somit hervor, dass das Pyrrol sich in der eben angegebenen Weise in Tetramethylendiamin verwandeln lässt; die letztere Base kann nun bekanntlich, nach den schönen Versuchen Ladenburg's, in Pyrrolidin übergeführt werden, es schien uns daher verlockend, dieses Imin aus unserem Tetramethylendiamin darzustellen, um es mit aus Pyrrol dargestelltem Pyrrolidin, welches sich in unserem Besitze befand, zu vergleichen. Wir haben zu diesem Zwecke das freie Diamin wieder in das salzsaure Salz verwandelt und konnten dabei die Beobachtung machen, dass die reine Base, beim Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure, ein farbloses Chlorhydrat liefert. Dasselbe wurde nach der Ladenburg'schen Vorschrift[2]) in salzsaures Pyrrolidin übergeführt und letzteres in das Golddoppelsalz verwandelt. Die aus siedendem Wasser umkrystallisirte Verbindung zeigte dieselbe Krystallform wie das aus dem Pyrrol gewonnene Pyrrolidin-Chloroaurat und schmolz wie dieses bei 205—206°.

Die Goldbestimmung lieferte, wie es nicht anders sein konnte, die richtige Zahl.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_{10}NAuCl_4$
Au[3])	47.80	47.83 pCt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf das Pyrrolhydroxylamin.

Die Bildung des Tetramethylendiamins aus der aus dem Pyrrol erhaltenen, oximartigen Verbindung beweist, dass derselben die normale Atomkette:

—N—C—C—C—C—N—

zu Grunde liegt. Gedenkt man ferner ihrer Bildung aus Pyrrol und

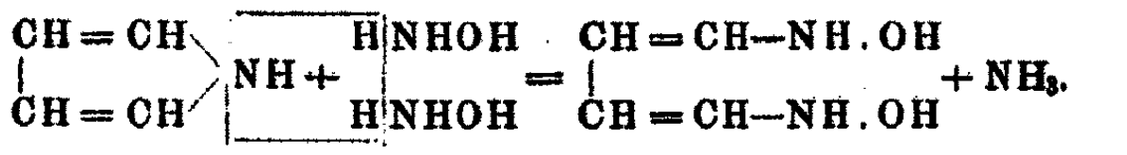
---

[1]) Aus einer freundlichen Privatmittheilung des Hrn. Prof. Ladenburg entnehmen wir, dass in seiner Abhandlung über diesen Gegenstand (diese Berichte XIX, 780) in Folge eines Druckfehlers auf S. 782 »das Golddoppelsalz ist sehr schwer löslich« anstatt, wie es richtig heissen soll, »das Golddoppelsalz ist nicht sehr schwer löslich« geschrieben steht.

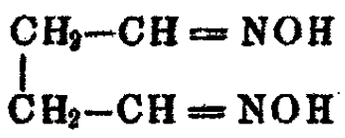
[2]) Diese Berichte XVIII, 3101.

[3]) Au = 196.2.

Hydroxylamin unter Austritt von Ammoniak, so kann man sich ihre Entstehung durch die folgende Gleichung veranschaulichen:



Die so entstandene Verbindung würde, wie man sieht, vom Succinaldoxim nicht wesentlich verschieden sein:



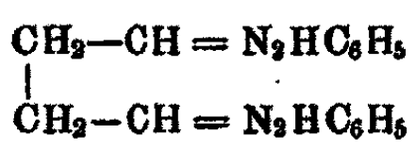
weil die beiden Formeln zu einander in derselben Beziehung stehen, wie die beiden tautomeren Formen gewisser Diketone.

Obwohl es sich vor der Hand kaum entscheiden lässt, welche der beiden obigen Formeln dem Pyrrolhydroxylamin zukommt, glauben wir, dass man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen kann, dass in diesem Körper das Dioxim des Bernsteinsäuredialdehyds vorliegt. Sein Verhalten entspricht auch vollständig dieser Auffassung, er löst sich in den Alkalien, reagirt mit Essigsäureanhydrid und entwickelt mit salpetriger Säure Stickoxydul.

Das Pyrrolhydroxylamin, wir wollen bis zur endgiltigen Entscheidung über seine Constitution vorläufig diese Bezeichnung noch beibehalten, verwandelt sich durch Behandlung mit Phenylhydrazin in eine neue Verbindung, welche als Dihydrazon des Succinaldehyds betrachtet werden kann.

Zur Darstellung dieser Verbindung erhitzt man das Oxim in kleinen Portionen von je $^1/_2$ g mit 1 g Phenylhydrazin in Reagensröhren auf 210°, bis man eine homogene Schmelze erhält, was nach wenigen Minuten der Fall ist. Längeres Erhitzen schadet, indem unter Gasentwickelung partielle Zersetzung der Reactionsmasse erfolgt. Nach dem Erkalten wird der Inhalt jedes Röhrchens in 2 ccm 50 procentiger Essigsäure gelöst und die Lösung in 100 ccm Wasser gegossen. Aus der milchigtrüben Lösung setzt sich nach einiger Zeit eine flockige Fällung ab, welche wiederholt aus siedendem Alkohol umkrystallisirt wird. Beim Abkühlen scheiden sich fast weisse, seidenglänzende Blättchen ab, die bei 124—125° zu einer gelben Flüssigkeit schmelzen; darüber erhitzt, zersetzt sich letztere unter Gasentwickelung.

Die Analysen führten, wie angegeben, zur Formel des Succindihydrazons:



	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{16}H_{18}N_4$
C	71.74	72.05	72.51	71.95	72.18 pCt.
H	7.34	7.33	7.20	7.17	6.77 »
N	21.15	—	—	—	21.05 »

Die neue Verbindung ist in Wasser unlöslich und löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol; in letzterem gelöst wird sie durch Petroläther gefällt. Sie konnte nicht vollkommen farblos erhalten werden, es haftet ihr stets eine licht strohgelbe Farbe an, welche auch nach wiederholtem Krystallisiren aus Alkohol und Benzol nicht verschwindet. Sie ist nicht sonderlich beständig, färbt sich am Lichte und an der Luft rothgelb und dieselben Erscheinungen treten auch auf bei andauerndem Erhitzen auf 100°.

Alle diese Eigenschaften erinnern sehr an das Verhalten der Phenylhydrazone, und fasst man die in Rede stehende Verbindung als solches auf, so entspricht ihre Entstehung aus dem Pyrrolhydroxylamin vollkommen der zuerst von F. Just[1]) beobachteten Verwandlung der Oxime in Hydrazone durch directe Einwirkung des Phenylhydrazins.

Wir werden nicht ermangeln, diese Untersuchung fortzusetzen, um namentlich die Darstellung des Succinaldehyds zu erstreben. Letztere Aufgabe scheint indessen keine einfache zu sein, und es dürfte, nach unseren vorläufigen Versuchen, leichter gelingen, aus dem Hydrazon einen Indolkörper zu gewinnen. Um fernere Anhaltspunkte zur Entscheidung über die Constitution des Pyrrolhydroxylamins zu erhalten, möchten wir das Verhalten analoger Körper nach den in dieser Abhandlung angedeuteten Richtungen untersuchen und namentlich die Reduction der Dioxime der Diketone nach der Ladenburg'schen Methode versuchen.

Padua. Chemisches Institut der Universität, 25. Juli 1889.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1205.

376. G. Ciamician und C. Zatti: Ueber einige Derivate des Indols.

(Eingegangen am 1. August.)

Vor etwas mehr als einem Jahre[1]) haben wir gezeigt, dass aus dem Methylketol sich mit Leichtigkeit die α-Indolcarbonsäure gewinnen lässt. Diese Säure nun, welche durch Erhitzen für sich sowohl[2]), wie bei Gegenwart von Chlorzink und von Wasser bei 200°[3]) nicht glatt in Kohlensäure und Indol gespalten werden kann, erleidet ohne Schwierigkeit diese Zersetzung durch Destillation ihres Kalksalzes mit Aetzkalk.

Wir haben auf diesem Wege eine gewisse Menge Indol bereitet, welches wir zu den im Nachstehenden zu beschreibenden Versuchen verwendet haben.

Zur Darstellung des Indols haben wir das durch Absättigen der α-Indolcarbonsäure mit kohlensaurem Kalk bereitete Kalksalz mit der 2- bis 3fachen Menge halbgelöschten Aetzkalks in kleinen Antheilen aus Glasretorten im Metallbade destillirt. Man erhält auf diese Weise eine ölige Flüssigkeit, welche alsbald im Retortenhalse erstarrt. Zur Reinigung haben wir das Rohproduct im Dampfstrome destillirt und schliesslich aus Petroläther umkrystallisirt. Die gewonnene, blendend weisse Krystallmasse schmilzt bei 52.5° und siedet unzersetzt bei einem Druck von 762.2 mm bei 253—254° (corr.). Der Siedepunkt des Indols wird in den Handbüchern[4]) bei 245—246° angegeben.

Die Ausbeute beträgt etwa 50 pCt. vom angewandten Kalksalz; wenn man bedenkt, dass die α-Indolcarbonsäure unschwer in 50procentiger Ausbeute aus dem leicht darstellbaren Methylketol gewonnen werden kann, so erscheint die hier angedeutete Darstellungsmethode als eine der ergiebigsten, um sich in kurzer Zeit nicht allzugrosse Mengen Indol zu verschaffen. Nach Beendigung dieser Versuche haben wir aus einer Veröffentlichung der Herren Mauthner und Suida[5]) erfahren, dass man Indol bei der Destillation des Kalksalzes des Phenylglycocolls mit Calciumformiat gewinnen kann, und es ist allerdings leicht möglich, dass diese Bereitungsmethode der unsrigen vorzuziehen sei.

Wir wollen noch anführen, dass bei der Destillation des Kalksalzes der α-Indolcarbonsäure mit Calciumformiat ebenfalls nur Indol

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1930.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 144.
[3]) Diese Berichte XIX, 1567.
[4]) Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, II. Aufl., III. Bd. S. 725.
[5]) Monatshefte für Chemie X, 250.

gebildet wird. Ein ganz ähnliches Verhalten zeigt auch die α-Carbopyrrolsäure.

Das von uns bereitete Indol zeigte alle Reactionen, die für diesen Körper als charakteristisch angegeben wurden; wir möchten zu den schon bekannten noch die folgenden hinzufügen.

Mit Isatin giebt Indol, in concentrirter Schwefelsäure gelöst, eine intensive carminrothe Färbung, welche nach einiger Zeit missfarbig wird.

Alloxan bewirkt unter denselben Umständen eine ebenfalls nur kurze Zeit andauernde, smaragdgrüne Färbung.

Benzil giebt mit Indol in schwefelsaurer Lösung beim Erwärmen eine gelbbraune Färbung.

Das Indol widersteht viel weniger als seine Homologen (Methylketol und Skatol) der Einwirkung der Mineralsäuren, insbesondere wird es von Salzsäure mit Leichtigkeit verharzt und erinnert durch dieses Verhalten sehr an die bekannten Eigenschaften des Pyrrols. Indol löst sich nicht in kalter, concentrirter Salzsäure, beim Kochen wird es in eine rothgelbe, harzartige Masse verwandelt, die nur zum geringsten Theile von der Säure aufgenommen wird und sich dagegen leicht in Alkohol auflöst. Die alkoholische Lösung giebt mit Wasser eine flockige, weisse Fällung, welche durch Kochen sich zu einer weichen, gelbgefärbten Masse zusammenballt. Beim Kochen von Indol mit verdünnter Salzsäure wird dasselbe ebenfalls in eine harzartige Masse verwandelt, die beim längeren Sieden von der sauren Flüssigkeit aufgenommen wird. Beim Erkalten oder Versetzen mit Wasser scheidet sich ebenfalls eine weisse, flockige Fällung aus.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Indol.

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns[1]) durch Erhitzen der α-Indolcarbonsäure mit Essigsäureanhydrid ein β-Acetylindol und ein β-*n*-Diacetylindol erhalten, welche durch ihre Eigenschaften sehr an die von v. Baeyer vor 10 Jahren[2]) aus dem Indol durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid gewonnenen Verbindungen erinnerten, sie wurden jedoch mit den letzteren für nicht identisch gehalten, weil die Schmelzpunkte keine genügende Uebereinstimmung zeigten.

Zur Entscheidung der Frage haben wir das von uns bereitete Indol auf sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid geprüft, und dabei hat sich herausgestellt, dass das Indol dieselben Acetylproducte liefert, die aus der α-Indolcarbonsäure erhalten wurden. Die beiden von A. v. Baeyer beschriebenen Verbindungen sind somit das β-Acetylindol und das β-*n*-Diacetylindol. Wir können nicht umhin, an dieser Stelle Hrn. Professor Adolf von Baeyer für seine

---

[1]) Diese Berichte XXII, 661.

[2]) Diese Berichte XII, 1314.

Freundlichkeit unsere Dankbarkeit auszusprechen, da er uns durch seine Mittheilungen unsere Aufgabe wesentlich erleichtert hat.

Die kleinen Unterschiede in den Schmelzpunkten rühren zum Theil davon her, dass wir ein Zincke'sches Thermometer benutzt haben, dessen Skala mit 100° beginnt, und die abgelesenen Temperaturen daher kaum der Fadencorrectur bedürfen, und sind anderseits auch darauf zurückzuführen, dass Prof. v. Baeyer die in Rede stehenden Verbindungen wegen der kleinen Menge Indol, die ihm damals zur Verfügung stand, nur ganz flüchtig studiren konnte.

Zur Acetylirung des Indols haben wir dasselbe mit der 10 fachen Menge Essigsäureanhydrid in zugeschmolzenen Röhren durch 4 Stunden auf 180—200° erhitzt. Die schwarze Reactionsmasse wurde, zur Entfernung des überschüssigen Essigsäureanhydrids, im luftverdünnten Raume auf dem Wasserbad destillirt und der krystallinische Rückstand in der Kälte mit Benzol behandelt. Die grösste Menge der Substanz geht dabei in Lösung, und der sehr geringe, in kaltem Benzol unlösliche Antheil, durch Sublimation zwischen Uhrgläsern gereinigt, schmilzt zuerst bei 188 — 190° und bei völliger Reinheit erst bei 190—191° (corr.). Dieser Körper ist in kaltem Wasser und Benzol unlöslich, löst sich dagegen in der Wärme darin auf und krystallisirt beim Abkühlen in farblosen Nadeln. Er sublimirt leicht in Blättchen, welche oft eine dreieckige Form besitzen. Diese Eigenschaften stellen ausser Zweifel, dass der Körper mit dem aus der α-Indolcarbonsäure erhaltenen β-Acetylindol $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}C\,COCH_3\\ NH\end{matrix}\end{>}CH$ identisch ist.

Die grössere Menge des Einwirkungsproducts des Essigsäureanhydrids auf das Indol geht, wie gesagt, bei der Behandlung mit Benzol in Lösung. Dieselbe wurde mit Thierkohle entfärbt und nach zweckmässiger Concentration mit Petroläther gefällt. Durch Wiederholung dieses Verfahrens erhält man ein fast weisses Pulver, welches sublimirt wurde. Es bilden sich dabei farblose Nadeln, die, aus einem Gemenge von Benzol und Petroläther umkrystallisirt, bei 150—151° schmelzen.

Die Verbindung besitzt alle Eigenschaften des, von dem Einen von uns[1]), aus der α-Indolcarbonsäure dargestellten β-n-Diacetylindols, $C_6H_4\begin{<}\begin{matrix}C\,COCH_3\\ N\,COCH_3\end{matrix}\end{>}CH$, und entspricht offenbar jener Substanz, die auch Baeyer neben dem β-Acetylindol erhalten, aber nicht näher untersucht hat.

[1]) C. Zatti, diese Berichte XXII, 661.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der obigen Formel übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}N_{11}NO_2$
C	71.73	71.64 pCt.
H	5.72	5.47 »

Obwohl die eben beschriebenen Versuche vollständig ausreichen, um die Identität der aus dem Indol erhaltenen Acetylderivate mit den aus der α-Indolcarbonsäure dargestellten zu beweisen, so haben wir doch zum Ueberfluss die Constitution der Ersteren von neuem ermittelt.

Zu diesem Zwecke wurde das Diacetylindol durch Kochen mit kohlensaurem Natron in das Monoacetylderivat übergeführt, welches sich in allen seinen Eigenschaften mit dem oben beschriebenen β-Acetylindol identisch erwies. Dieses Letztere wurde dann in bekannter Weise[1]) durch Verschmelzen mit Aetzkali in die β-Indolcarbonsäure übergeführt, wodurch die β-Stellung der Acetylgruppe in dem bei 190—191° schmelzenden Acetylindol sehr wahrscheinlich gemacht wird.

Aus den mitgetheilten Thatsachen geht somit hervor, dass das Indol, wie die α-Indolcarbonsäure, durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180—200°, fast ausschliesslich in βn-Diacetylindol und nur zum geringsten Theile in β-Acetylindol übergeführt wird. Wir haben durch Aenderung der Reactionsbedingungen, wie z. B. durch Anwendung von 3 Theilen Essigsäureanhydrid auf 1 Theil Indol und Einhalten einer niedrigeren oder einer höheren Temperatur, in einem Intervall von etwa 30°, das erwähnte Resultat nicht wesentlich beeinflussen können. Es ergiebt sich somit, dass ungleich dem Pyrrol das Indol mit Leichtigkeit gemischte Acetylderivate giebt. Vom Pyrrol sind nc-Diacetylderivate bis jetzt überhaupt nicht bekannt geworden.

Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf Indol.

Durch die schönen Untersuchungen E. Fischer's und seiner Schüler[2]) ist es bekannt geworden, dass bei der Methylirung der Indole sich zumeist tertiäre Hydrochinoline bilden, indem die Methylengruppe eines Moleküls Jodmethyl in den Indolring eintritt und dann in der Regel der Iminwasserstoff der entstandenen Base durch Einwirkung einer zweiten Molekel Jodmethyl, durch Methyl ersetzt wird. Auf die Homologen des Indols kommen somit bei diesen Reactionen, auf je ein Molekül, nur zwei Moleküle Jodmethyl zur Einwirkung, und ein Ersatz der Methinwasserstoffe des Pyrrolkerns durch Methyl findet nicht statt.

Diese Reactionen sind deshalb mit dem Verhalten des Pyrrols und des n-Methylpyrrols gegen Jodmethyl nicht vollständig vergleich-

---

[1]) Ibid.

[2]) Diese Berichte XX, 818 und 2199; Ann. Chem. Pharm. 242, 348.

bar, weil diese letzteren bekanntlich dabei in ein tetramethylirtes, bezw. pentamethylirtes Dihydropyridin[1]) verwandelt werden.

Es schien uns deshalb von Interesse nachzusehen, ob das Indol bei der Methylirung wie seine höheren Homologen reagiren, oder ob es ein dem Pyrrol entsprechendes Verhalten zeigen würde. Unsere Versuche haben die Frage im letzteren Sinne beantwortet, da das Indol bei der Einwirkung von Jodmethyl dieselbe Base liefert wie das Methylketol, nämlich das von E. Fischer schon beschriebene Dimethyldihydrochinolin ($C_{11}H_{13}N$). Es ist daher anzunehmen, dass das Indol zunächst in α-Methylindol verwandelt und dieses dann in die hydrirte, tertiäre Chinolinbase übergeführt wird. Wir beabsichtigen daher, im nächsten Studienjahr weitere Versuche über das Verhalten des Indols zu den Jodalkylen anzustellen.

Zur Darstellung der Chinolinbasen aus dem Indol muss, nach dem Gesagten, das Jodmethyl in grösserer Menge als bei der Methylirung des Methylketols verwendet werden, und da ausserdem das Indol ein geringeres Widerstandsvermögen gegen Mineralsäuren als seine Homologen besitzt, so haben wir es vortheilhaft gefunden, wie bei der Methylirung des Pyrrols, die Reaction in Gegenwart von kohlensaurem Natrium auszuführen. Die beste Ausbeute an Chinolinbase haben wir beim Erhitzen auf 130°, durch 8 Stunden, eines Gemenges von 1 Theil Indol, 6 Theilen Methyljodid, 1.5 Theilen Methylalkohol und 1 Theil kohlensaurem Natron erhalten. Die Reactionsmasse wird hierauf zuerst in saurer, dann in alkalischer Lösung mit Wasserdampf destillirt; hierbei geht eine ölige, farblose Flüssigkeit mit den Wasserdämpfen über, welche sich an der Luft schnell rosaroth färbt und einen charakteristischen Geruch besitzt, welcher sehr an jenen der aus dem Pyrrol erhaltenen Dihydropyridinbase erinnert. Bei der Analyse der freien Base haben wir keine scharfen Zahlen erhalten, weil die Menge derselben eine vollständige Reinigung nicht erlaubte; indessen war durch die Elementaranalyse allein eine Entscheidung über die Zusammensetzung unserer Base überhaupt nicht zu erwarten, weil die verschiedenen Homologen des Dihydrochinolins in ihrer procentischen Zusammensetzung wenig von einander abweichen.

Um so leichter war dagegen die Aufgabe durch das Studium der Salze des erhaltenen Dihydrochinolins und der vollständig hydrirten Base zu lösen. Dabei hat sich herausgestellt, wie oben angegeben wurde, dass die aus Indol erhaltene Base zum grössten Theile aus Dihydrodimethylchinolin bestand. Um den Vergleich zu erleichtern, haben wir, nach den Angaben von E. Fischer und A. Steche[2]), die Base auch aus Methylketol dargestellt und sie vollkommen identisch mit der unserigen gefunden.

---

[1]) Ciamician und Anderlini, diese Berichte XXI, 2855 und XXII, 656.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 242, 353.

Das Jodhydrat der Base aus Indol, in Wasser und Alkohol schwer löslich, krystallisirt in farblosen Nadeln, welche bei 253° unter Zersetzung schmelzen, wie das Jodhydrat des Dimethyldihydrochinolins.

Das Pikrat wurde durch kurzes Erwärmen der alkoholischen Lösung der Base mit einer concentrirten, wässerigen Pikrinsäurelösung erhalten. Beim Erkalten scheiden sich gelbe Nadeln aus, die aus Alkohol umkrystallisirt bei 148° zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Denselben Schmelzpunkt haben auch E. Fischer und A. Steche gefunden.

Die Reduction der Base zu dem Dimethyltetrahydrochinolin haben wir ebenfalls in bekannter Weise ausgeführt, nur mussten wir, um eine vollständige Reduction zu bewirken, eine concentrirtere Salzsäure, als E. Fischer und A. Steche angeben, verwenden. Die hydrirte Base zeigte alle die von diesen Forschern beschriebenen Eigenschaften und namentlich denselben Siedepunkt, nämlich ungefähr 239°.

Bei der Analyse wurden auch in diesem Falle keine sehr scharfen Zahlen erhalten, indessen weichen dieselben nicht stark von den von E. Fischer und A. Steche erhaltenen ab.

	Gefunden	Gefunden von E. Fischer	Ber. für $C_{11}H_{15}N$
C	81.94	82.02	81.98 pCt.
H	9.82	9.71	9.32 »

Um jeden Zweifel über die Identität der aus Indol erhaltenen Base mit der aus Methylketol dargestellten zu beheben, haben wir die Pikrate des Dimethyltetrahydrochinolins verschiedener Herkunft krystallographisch vergleichen lassen, wobei sich die vollständigste Uebereinstimmung ergeben hat.

Die Pikrate der tetrahydrirten Basen aus Methylketol und aus Indol schmolzen an demselben Thermometer beide bei 163—164° (E. Fischer und A. Steche fanden den Schmelzpunkt 161—162°) und krystallisirten aus Alkohol in dunkelgelben Tafeln.

Die krystallographische Untersuchung derselben hat in liebenswürdigster Weise Hr. Dr. G. B. Negri übernommen, welcher zu den folgenden Resultaten gelangt ist:

Beide Substanzen zeigen dünne, tafelförmige, orangegelbe Krystalle, welche krystallographisch und optisch offenbar als dem rhombischen System angehörig betrachtet werden müssen. Häufig vereinigen sich mehrere Individuen zu polysynthetischen Krystallen (in paralleler Lage). Die einfachen Krystalle sehen gewöhnlich wie Fig. 1 und Fig. 2 aus:

Fig. 1.

Fig. 2.

Wenn man die vorherrschende Fläche als (001) und die Richtung der Verlängerung der Krystalle als [010] betrachtet, so sind die anderen beobachteten Formen: (100), (010), m(110) und (h o l).

Auf vielen Krystallen der beiden Pikrate bemerkt man zwei Streifensysteme, welche zu (010) und (100) parallel sind, die Streifen (010) sind dichter und auffallender.

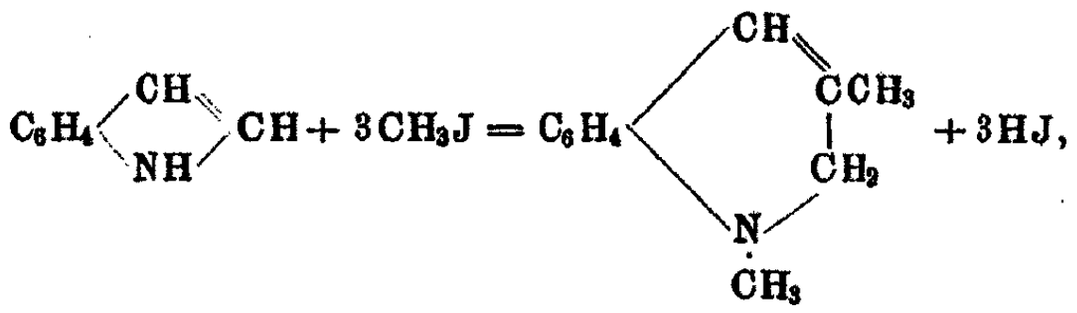
Die Auslöschungsrichtungen sind auf (001) parallel zu (010), (100).

Bei beiden Pikraten ist optische Axenebene (010); Dispersion energisch, $\varrho < v$.

Die Messungen lieferten die folgenden Werthe:

Pikrat des Dimethyltetrahydrochinolins aus Indol				Pikrat des Dimethyltetrahydrochinolins aus Methylketol		
Grenzwerthe	z	Mittel	Winkel	Grenzwerthe	z	Mittel
128° 10′ — 132° 5′	12	129° 5′	a = [110:001]:[010:001]	128°20′–131°40′	12	129°20′
—	3	77°10′	2 Ha für rothes Licht	—	3	76°20′

Die Einwirkung des Jodmethyls auf das Indol muss, nach dem Gesagten, durch die folgende Gleichung versinnlicht werden:



und es ist nicht unmöglich, dass man durch Anwendung von höheren Temperaturen aus dem Indol oder dem Methylketol zu noch höher methylirten Dihydrochinolinen wird gelangen können. Durch unsere Versuche ist aber jedenfalls bewiesen, dass auch bei dieser wichtigen Reaction ein wesentlicher Unterschied zwischen dem Verhalten des Pyrrols und des Indols nicht besteht.

Wir werden nicht versäumen, alle die anderen Reactionen, welche beim Pyrrol erfolgreich durchgeführt wurden, auch beim Indol zu versuchen, und werden es zunächst in die dem Pyrrolidin entsprechende dihydrirte Base überzuführen trachten.

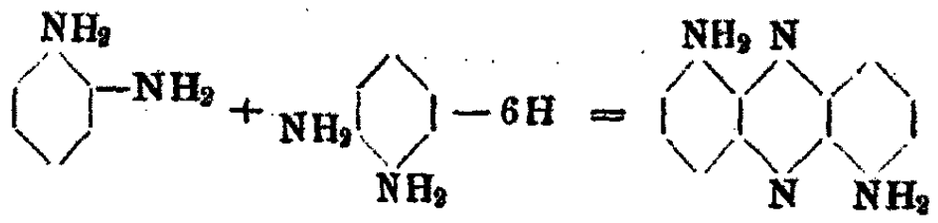
Padua, den 25. Juli 1889. Chemisches Institut der Universität.

377. Fr. Kehrmann: Zur Kenntniss der Oxydation von aromatischen Orthodiaminen.

(Eingegangen am 1. August.)

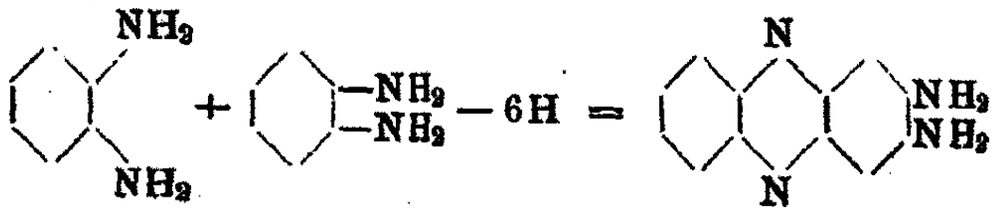
Bekanntlich haben O. Fischer und Ed. Hepp[1]) kürzlich nachgewiesen, dass das schon seit langem bekannte rothe Oxydationsproduct des Orthophenylendiamins durch Eisenchlorid ein Diamidophenazin vorstellt, indem es ihnen gelang, dasselbe durch Entfernung der Amidogruppen in das Phenazin von Claus und Ris überzuführen.

Fischer und Hepp stellen für die Bildung des Phenazinderivats aus Orthophenylendiamin folgendes Schema auf:



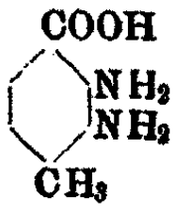
betonen jedoch ausdrücklich, dass auch ein Vorhandensein beider Amidogruppen des Diamidophenazins in einem Benzolkern nicht ausgeschlossen sei.

Von der Voraussetzung ausgehend, dass gerade das von Fischer und Hepp gewählte Schema weniger wahrscheinlich sei, dass vielmehr eher die Annahme gerechtfertigt wäre, bei der Oxydation würden die beiden in Parastellung zu den Amidogruppen befindlichen CH-Gruppen angegriffen, so dass die Reaction durch folgendes Schema ihren Ausdruck fände:



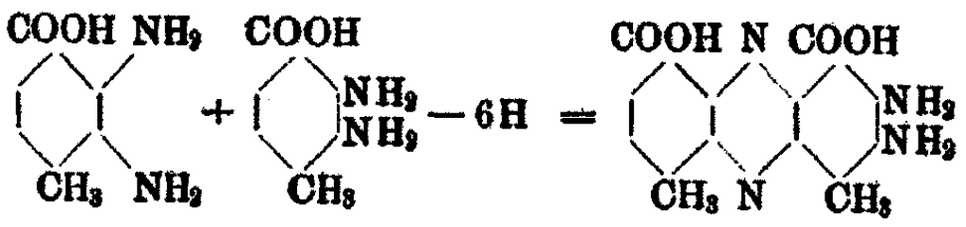
nahm ich mir vor, meine Annahme gelegentlich durch den Versuch zu stützen.

Eine solche Gelegenheit bot sich mir kürzlich durch die im hiesigen Laboratorium von Hrn. stud. Joachim ausgeführte Synthese einer Diamido-*p*-toluylsäure von der Formel

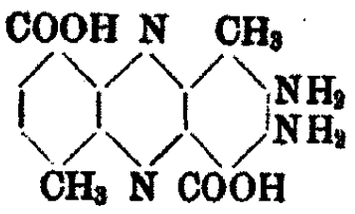


[1]) Diese Berichte XXII, 355.

War meine Annahme richtig, so musste diese sich zu einem Analogon des Diamidophenazins oxydiren lassen, nach dem Schema von Fischer und Hepp war dies jedoch nicht möglich. In der That gelingt die Oxydation dieser Säure, über deren Structur nach ihrer synthetischen Bildungsweise kein Zweifel möglich ist, unter genau denselben Bedingungen wie diejenigen des *o*-Phenylendiamins und führt zu einer Substanz, welche höchst wahrscheinlich ein Analogon des Diamidophenazins ist. Dieselbe kann sich dann wohl nur nach dem Schema



oder auch



bilden und ist eine Diamidotolazindicarbonsäure. Die Verbindung fällt auf Zusatz von Eisenchlorid zur salzsauren Lösung der Amidosäure in Gestalt eines braunrothen undeutlich krystallinischen, in Wasser unlöslichen, in starker Salzsäure mit blutrother, in verdünnten Alkalien mit gelbrother Farbe löslichen Niederschlags aus. Die sauren Lösungen besitzen genau die gleiche Farbe wie die entsprechenden des Diamidophenazins. Eine vollkommene Reinigung des Körpers scheiterte bis jetzt an seiner Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Solventien, sowie an der Unmöglichkeit, die Substanz ganz aschenfrei zu erhalten. In Folge dessen ergab die Analyse nur annähernde Zahlen. Das zur Analyse benutzte Präparat war aus möglichst reiner Amidosäure unter Vermeidung eines Ueberschusses von Eisenchlorid dargestellt, in verdünnter Natronlauge gelöst, und aus dem klaren rothgelben Filtrat mit verdünnter Essigsäure ausgefällt worden. Die Verbindung scheidet sich in Gestalt eines schön blutrothen, flockigen Niederschlags aus, welcher nach gutem Auswaschen bei 120° getrocknet der Analyse unterworfen wurde.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_4O_4$	Gefunden I.	II.	III.	
C	58.89	57.54	58.01	—	pCt.
H	4.29	4.80	4.74	—	»
N	17.17	—	—	16.78	»

Die weitere Untersuchung des Körpers möchte ich mir vorbehalten.

Wenn nun auch vorstehend beschriebene Beobachtung noch nicht den definitiven Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht über den Vorgang bei der Oxydation des Orthophenylendiamins liefert, dient sie derselben zweifellos als starke Stütze.

Freiburg i./B., im Juli 1889. Universitätslaboratorium.

---

378. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber die Oxime des Phenanthrenchinons [1]).

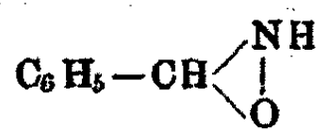
(Eingegangen am 12. Juli.)

Einleitung.

Unsere Untersuchungen über die Oxime des Benzils haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass in diesen Körpern structuridentische, stereochemisch isomere Verbindungen vorliegen. Den zunächst gegen unsere Auffassung erhobenen Bedenken konnten wir im Hinblick auf die von uns experimentell festgestellten Thatsachen keine Bedeutung zuerkennen, und wir sahen uns daher nicht veranlasst, näher auf dieselben einzugehen. Anderer Natur waren dagegen die Einwände, welche auf Grund der schönen Arbeiten R. Behrend's [2]) über Benzylhydroxylamine und namentlich E. Beckmann's über die isomeren Benzaldoxime gegen die Annahme einer stereochemischen Isomerie der Benziloxime geltend gemacht werden konnten. Die von Beckmann [3]) erwiesene Thatsache, dass die Isomerie der beiden Benzaldoxime auf der verschiedenen Structur ihrer Oximidogruppen beruht und ihren Ausdruck in den Formeln

$$C_6H_5-CH=N-OH$$

und



findet, erschien uns in höchstem Grade beachtenswerth; wir führten indessen sogleich nach dem Erscheinen jener Abhandlung kurz aus [4]), dass die Verhältnisse bei den Benziloximen anders

---

[1]) Der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 11. Juli 1889.

[2]) Diese Berichte XXII, 384, 613.

[3]) Diese Berichte XXII, 429, 514.

[4]) Diese Berichte XXII, 564.

liegen, und die für die Isomerie der Benzaldoxime zutreffende Erklärung nicht auf jene übertragen werden darf. Wir sind erfreut, aus der letzt erschienenen Arbeit E. Beckmann's[1]) zu ersehen, dass wir uns in voller Uebereinstimmung mit diesem Forscher befinden, welcher in der erwähnten Abhandlung einen weiteren, eleganten Beweis für die Structurverschiedenheit der Benzaldoxime beibringt, jedoch gleich uns die Isomerie der Benziloxime als auf durchaus anderer Ursache beruhend erkennt.

Um weiteres Material zur Prüfung unserer Theorie zu gewinnen, boten sich uns in erster Linie zwei Wege dar: eine directe und eine *indirecte Beweisführung*.

Einerseits durften wir erwarten, durch ein genaues Studium der Benzyläther der Benziloxime zu einem endgültigen Beweise dafür zu gelangen, dass in den isomeren Benziloximen structurverschiedene Oximidogruppen, wie sie die Benzaldoxime enthalten, nicht vorkommen.

Ueber die auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse wird in der folgenden Mittheilung von Auwers und Dittrich berichtet werden; hier sei nur bemerkt, dass sich die Resultate dieser Untersuchung durchweg im Einklang mit unseren Voraussetzungen befinden.

Der indirecte Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme konnte erbracht werden, wenn es gelang zu zeigen, dass nur Ketone von ganz bestimmter Constitution unter denselben oder ähnlichen Bedingungen wie das Benzil den isomeren Benziloximen analoge, isomere Hydroxylaminderivate liefern, dass aber den übrigen Ketonen die Fähigkeit, derartige isomere Oxime zu bilden, abgeht. Isomere Ketoxime mit verschieden constituirten Oximidogruppen oder wenigstens Aether solcher Verbindungen — bekanntlich sind isomere freie Oxime von verschiedener Structur bis jetzt nur bei einem Aldehyd, dem Benzaldehyd nachgewiesen worden — werden nämlich voraussichtlich Ketone der verschiedensten Structur zu liefern vermögen, denn es ist nicht wahrscheinlich, dass die mit der Carbonylgruppe verbundenen verschiedenen Reste auf das Zustandekommen oder Nichtzustandekommen der beiden Gruppen C=N—OH, bezw.

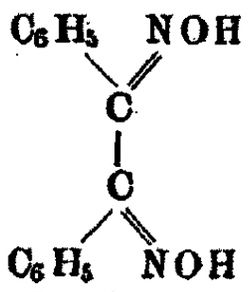
irgendwelchen erheblichen Einfluss ausüben. Umgekehrt ist die Existenzfähigkeit stereochemisch isomerer Oxime naturgemäss an die Erfüllung einer ganzen Reihe von Bedingungen geknüpft, sodass nur eine beschränkte Anzahl von Ketonen befähigt sein wird, dieselben zu bilden, und man mit Wahrscheinlichkeit voraussagen kann, ob ein bestimmtes Keton Oxime, deren Isomerie derjenigen der Benziloxime entspricht, liefern wird oder nicht.

---

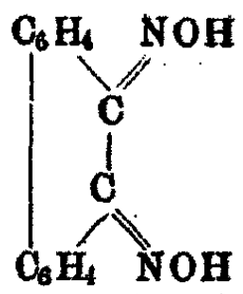
[1]) Diese Berichte XXII, 1531.

Zu diesem Zweck hat früher Hr. R. Stierlin [1]) die substituirten Benzile Anisil und *p*-Tolil untersucht und gezeigt, dass sich dieselben in Bezug auf Oximbildung genau wie das Benzil selbst verhalten, und andrerseits haben wir [2]) nachgewiesen, dass das Benzophenon, ein dem Benzil so nahestehender Körper, bei dem jedoch die Bedingungen für das Entstehen stereochemisch isomerer Derivate nicht gegeben sind, unter den beim Benzil erprobten Bedingungen kein zweites Oxim zu liefern vermag. Man konnte gegen die Beweiskraft des letzteren Versuches einwenden, dass ein Monoketon nicht ohne weiteres einem Diketon vergleichbar sei; es galt mithin, ein Diketon zu untersuchen, welches dem Benzil möglichst ähnlich ist, dessen Constitution dabei jedoch nach unserer Hypothese der Bildung stereochemisch isomerer Oxime nicht günstig ist, oder dieselbe gänzlich verhindert.

Ein Körper, der in dieser Beziehung vorzüglich geeignet erschien, den Prüfstein für die Richtigkeit unserer Annahme abzugeben, ist das Phenanthrenchinon. Benzil und Phenanthrenchinon sind chemisch nahe verwandte Körper: beide sind Orthodiketone, beide condensiren sich leicht mit Orthodiaminen, beide erleiden unter dem Einfluss von Alkali dieselbe merkwürdige Atomverschiebung zu Diphenyl- bezw. Diphenylenglycolsäure u. s. w. Ist mithin die Isomerie der Benziloxime in der Verschiedenheit ihrer Oximidogruppen begründet, so darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten, denselben Verhältnissen bei den Oximen des Phenanthrenchinons zu begegnen. Anders wenn die Isomerie der Benziloxime eine stereochemische ist. Blickt man auf die Formeln z. B. der Dioxime beider Substanzen:



Benzildioxim



Phenanthrenchinondioxim

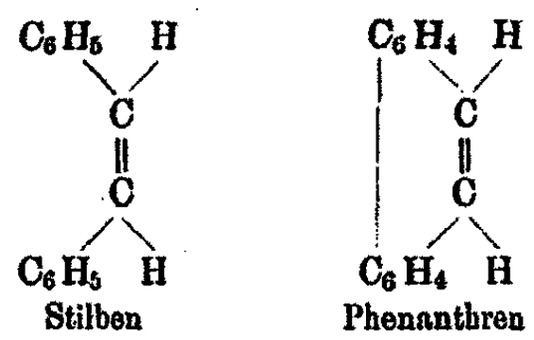
so bemerkt man, dass die beschränkte Drehbarkeit der centralen Kohlenstoffatome, auf welcher unserer Ansicht nach die Isomerie der Benziloxime beruht, im Phenanthrenchinon und seinen Abkömmlingen durch die Bindung zwischen den beiden Phenylgruppen aufgehoben oder doch zum mindesten sehr erschwert ist, da die beiden Benzolreste, welche im Benzil nicht unmittelbar zusammenhängen, im Phenanthrenchinon sowohl direct als auch durch Vermittelung der centralen Kohlenstoffatome mit einander verbunden und daher, in ähnlicher Weise wie zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome in

[1]) Diese Berichte XXII, 376.
[2]) Diese Berichte XXII, 549.

gewissem Sinne in ihrer gegenseitigen Lage fixirt sind. Daher lässt unsere Theorie erwarten, dass das Phenanthrenchinon trotz seiner sonstigen grossen Aehnlichkeit mit dem Benzil im Gegensatz zu diesem unter den gleichen Bedingungen nur ein Monoxim, und nur ein Dioxim zu bilden vermag.

Die Thatsachen entsprechen vollkommen den Forderungen unserer Hypothese. Weder haben wir aus dem Phenanthrenchinon direct unter den verschiedensten Bedingungen, welche beim Benzil zur Entstehung isomerer Oxime führen, ein zweites Monoxim oder Dioxim erhalten können, noch haben wir vermocht, das Monoxim oder Dioxim des Phenanthrenchinons mit den üblichen Mitteln in isomere Verbindungen überzuführen.

Allerdings dürfen wir nicht unterlassen, auf einen Umstand hinzuweisen, welcher das Schlagende dieser Beweisführung etwas beeinträchtigt. v. Baeyer [1]) hat nämlich vor Kurzem gezeigt, dass Stilben und Phenanthren, welche sich von einander ähnlich wie Benzil und Phenanthrenchinon unterscheiden:



Stilben Phenanthren

sich gänzlich verschieden gegen Kaliumpermanganat verhalten. Während die Acetylengruppe des Stilbens augenblicklich von dem Oxydationsmittel angegriffen, und das Stilben in Benzaldehyd verwandelt wird, ist dieselbe Acetylengruppe durch die im Phenanthren erfolgte Ringschliessung gegen die Oxydation geschützt. Das Phenanthren wird von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Wir glauben indessen nicht, dass man aus diesem verschiedenen Verhalten der Gruppe —CH=CH— in beiden Substanzen den Schluss ziehen darf, dass auch die Gruppe —CO–CO— im Phenanthrenchinon einen anderen Charakter besitzt als im Benzil, denn abgesehen davon, dass die Aehnlichkeit zwischen letzteren beiden Substanzen eine weit grössere ist als diejenige zwischen Stilben und Phenanthren, bleiben ja gerade alle charakteristischen Eigenschaften der Orthodiketongruppe, durch welches das Benzil ausgezeichnet ist, bei dem Uebergang desselben in das Phenanthrenchinon erhalten. Hervorgehoben sei ausser den bereits oben angeführten Punkten hier besonders noch die Thatsache, dass das Monoxim des Phenanthrenchinons in normaler Weise die

[1]) Ann. Chem. Pharm. 251, 286.

Beckmann'sche Umlagerung erleidet, indem es sich bei der Einwirkung von Salzsäure in der Hitze in das isomere Diphenimid umlagert[1]).

Somit liefert das Verhalten des Phenanthrenchinons ein weiteres wichtiges Argument zu Gunsten unserer stereochemischen Hypothese, während die Annahme eines Vorkommens verschiedener Oximidogruppen in den Benziloximen das gegensätzliche Verhalten des Phenanthrenchinons und Benzils völlig unerklärt lassen würde.

Experimenteller Theil.

Phenanthrenchinonmonoxim.

Wir stellten uns zunächst das bekannte Monoxim des Phenanthrenchinons, $C_6H_4{-}C{=}N.OH$ / $C_6H_4{-}CO$, nach der Vorschrift von H. Goldschmidt[2]) durch Erhitzen von Phenanthrenchinon und der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins mit Alkohol auf dem Wasserbade dar. Schon die sehr gute Ausbeute an diesem Oxim deutete darauf hin, dass dasselbe das einzige Product der Reaction sei, und in der That konnten aus den Mutterlaugen nur noch geringe weitere Mengen desselben Körpers, jedoch keine Spur einer isomeren Verbindung, gewonnen werden. Der Schmelzpunkt, welcher bei 158° lag, sowie die sonstigen Eigenschaften stimmten mit den früheren Angaben überein; hervorgehoben sei, dass die Natriumverbindung, welche sich aus der Lösung des Oxims in heisser Natronlauge beim Erkalten in grünlich schimmernden Blättchen ausscheidet, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Um zu sehen, ob bei niedrigerer Temperatur vielleicht ein anderes Product gebildet würde, wurde der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt. Gleiche Moleküle Phenanthrenchinon und salzsaures Hydroxylamin wurden zu einem innigen Gemisch verrieben, mit wenig Alkohol zu einem dicken Brei angerührt und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Brei verwandelt sich hierbei allmählich in ein dichtes Haufwerk feiner Nädelchen, welche sich bei der Untersuchung als reines Monoxim vom Schmelzpunkt 158° erwiesen. Die Ausbeute war quantitativ; Nebenproducte waren nicht gebildet worden.

War ein zweites Monoxim des Phenanthrenchinons existenzfähig, so war nach den beim Benzil gemachten Erfahrungen die Bildung

---

[1]) Beckmann und Wegerhoff, Ann. Chem. Pharm. 252, 15.

[2]) Diese Berichte XVI, 2178. — Vergl. auch Beckmann und Wegerhoff, loc. cit.

desselben bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Keton, am besten in alkalischer Lösung, zu erwarten. Bei der Ausführung dieser Versuche stellte es sich heraus, dass ein Ueberschuss von Alkali, gleichgültig ob Aetznatron oder Soda verwandt wurde, in der Wärme tiefer gehende Zersetzungen hervorruft. Sofort nach dem Zusammenbringen der einzelnen Substanzen färbte sich das Gemenge schwarzgrün, und nach wenigen Augenblicken der Erwärmung erfolgte eine stürmische Gasentwickelung. Nach dem Ansäuern der Reactionsproducte wurden flockige, dunkle Massen erhalten, aus denen sich nur verhältnissmässig geringe Mengen des bereits erwähnten Monoxims isoliren liessen. Auch bei Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali nahm die Reaction in der Wärme im Wesentlichen denselben Verlauf.

Bei gewöhnlicher Temperatur war die Reaction weniger stürmisch, doch trat auch hier auf Zusatz überschüssigen Aetznatrons eine schwarzgrüne Färbung und theilweise Verharzung ein, wogegen bei Anwendung von Soda eine glatte Umsetzung erfolgte. Bei letzteren Versuchen wurde das fein gepulverte Gemisch von 1 Molekül Phenanthrenchinon und 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin mit Alkohol zu einem dicken Brei verrührt, zu dem darauf allmählich unter Kühlung eine concentrirte wässrige Lösung von drei Molekülen Soda zugegeben wurden. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich die Proben in dichte, röthlichgelbe Krystallgemenge verwandelt, welche nur mit verdünntem Alkohol ausgelaugt zu werden brauchten, um auf dem Filter nahezu reines Monoxim vom Schmelzpunkt 158° zu hinterlassen. Ein kleiner Theil des Phenanthrenchinons blieb in der Regel unangegriffen, irgend welche Nebenproducte konnten dagegen bei dieser Reaction nicht nachgewiesen werden.

Da man, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, durch directe Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenanthrenchinon unter den angegebenen Bedingungen zu keinem zweiten Monoxim gelangt, so blieb noch übrig zu versuchen, ob sich vielleicht durch dieselben Mittel, welche die unbeständigeren Formen der Benziloxime in deren stabilere Modificationen umwandeln, das Phenanthrenchinonmonoxim gleichfalls in eine isomere Verbindung überführen lassen würde. Als zu diesem Zwecke das Oxim mit absolutem Alkohol im Rohr mehrere Stunden auf 130° erhitzt worden war, erwies es sich, abgesehen von einer geringen Verharzung, unverändert, während das α-Benzilmonoxim schon bei 100° glatt in die γ-Modification verwandelt wird. Wurde die Versuchstemperatur auf 170—180° gesteigert, so trat weitgehende Verharzung ein, ohne dass es gelang, neben unverändertem Ausgangsmaterial ein krystallisirtes Reactionsproduct zu fassen.

Ebensowenig lagert sich die Verbindung unter dem Einflusse des Beckmann'schen Gemisches — Eisessig, Essigsäureanhydrid und gasförmige Salzsäure — in ein stereochemisch isomeres Oxim um.

Man kann vielmehr das Phenanthrenchinonmonoxim Tage lang mit diesem Gemisch bei Zimmertemperatur stehen lassen, ohne dass die Substanz im geringsten verändert wird; ja, selbst bei andauerndem Erhitzen auf 100° tritt, wie Beckmann und Wegerhoff (loc. cit.) gefunden haben, nur eine theilweise Acetylirung des Oxims, jedoch keine Umlagerung ein. Bei 130° endlich wird das Phenanthrenchinonmonoxim nach den genannten Autoren in Diphenimid, $\begin{matrix} C_6H_4—CO \\ | \quad\quad\quad \rangle NH, \\ C_6H_4—CO \end{matrix}$ verwandelt; es tritt also in normaler Weise die von Beckmann an zahlreichen Oximen beobachtete merkwürdige Atomverschiebung ein.

Phenanthrenchinondioxim.

Nachdem alle Versuche, ein zweites Monoxim des Phenanthrenchinons zu gewinnen, ergebnisslos verlaufen waren, wandten wir uns der Darstellung von Dioximen dieses Ketons zu. Bislang war nur das Anhydrid eines Phenanthrenchinondioxims bekannt, welches H. Goldschmidt[1]) durch Erhitzen von Phenanthrenchinon, salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure im Rohr auf 180° dargestellt hatte. Das Dioxim selbst erhält man nach Versuchen, welche Hr. R. Stierlin auf unseren Wunsch angestellt hat, grade wie das α-Benzildioxim, durch andauernde Digestion von fein gepulvertem Phenanthrenchinon mit einer Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbade. Die Bildung des Dioxims vollzieht sich sehr langsam; bei Verarbeitung von 10 g Phenanthrenchinon (1 Molekül) und 14 g salzsaurem Hydroxylamin (4 Moleküle) ist die Reaction erst nach etwa 30stündiger Digestion annähernd vollendet.

Das Reactionsproduct ist ein gelbes Krystallpulver, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol oder Eisessig rein erhalten wird.

Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen, gelben Prismen aus, deren Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens etwas verschieden gefunden wird; bei mässig raschem Erhitzen schmilzt die Substanz nach vorheriger Bräunung bei etwa 202°.

Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch die folgenden Analysen, welche Hr. Stierlin ausgeführt hat, festgestellt.

I. 0.1871 g Substanz gaben 0.4853 g Kohlensäure und 0.0735 g Wasser.

II. 0.2100 g Substanz gaben 20.4 ccm. feuchten Stickstoff bei 12° und 758 mm Druck.

III. 0.2115 g Substanz gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei 11°.5 und 761 mm Druck.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2178.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	70.58	70.71	—	—	pCt.
H	4.20	4.38	—	—	»
N	11.77	—	11.50	11.55	»

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heissem Alkohol, Aether und Eisessig, mässig löslich in Schwefelkohlenstoff. In heisser Natronlauge löst sich der Körper mit gelber Farbe, beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz in perlmutterglänzenden Blättchen aus. In Kalilauge ist das Dioxim dagegen auch in der Kälte leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dioxim wie das Monoxim mit blutrother Farbe.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist recht gut; aus den Mutterlaugen konnte neben weiteren Mengen der gleichen Substanz nur etwas Monoxim vom Schmelzpunkt 158° gewonnen werden, jedoch keine Spur eines zweiten Dioxims. Durch die Einwirkung überschüssigen salzsauren Hydroxylamins auf Phenanthrenchinon in der Wärme wird also nur ein Dioxim gebildet, während bekanntlich das Benzil unter denselben Bedingungen zwei Dioxime liefert.

Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich derselbe Versuch nicht durchführen. Als nämlich die Componenten in dem oben angegebenen Verhältniss mit Alkohol zu einem Brei verrieben und bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurden, stellte es sich heraus, dass unter diesen Bedingungen die Reaction selbst bei wochenlangem Stehen nur bis zur Bildung des Monoxims fortschreitet; ein Dioxim konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

Bezüglich der Versuche mit Hülfe von überschüssigem freiem Hydroxylamin aus dem Phenanthrenchinon ein zweites Dioxim zu gewinnen, gilt genau das bei der Darstellung des Monoxims gesagte, indem in der Wärme weit gehende Zersetzung, in der Kälte und bei Anwendung von Soda dagegen glatte Bildung des bekannten Monoxims eintrat. Wie bei der Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins blieb auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von freier Base und Alkali und wochenlanger Versuchsdauer bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction bei der Bildung dieses Monoxims stehen.

Dagegen gelang es in verdünnter wässrig-alkalischer Lösung das Monoxim des Phenanthrenchinons wenigstens theilweise in Dioxim überzuführen. 1 g Monoxim wurde in überschüssiger heisser Natronlauge gelöst, und darauf die Lösung so stark mit Wasser verdünnt, dass sich beim Erkalten nichts ausschied. Alsdann wurden 2 g salzsaures Hydroxylamin zugefügt, und das Ganze mehrere Tage stehen gelassen. Beim Ansäuern schied sich ein gelber Niederschlag aus, der ein Gemisch zweier Substanzen bildete. Durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol wurden

dieselben getrennt und rein dargestellt. Hierbei ergab es sich, dass der grössere Theil jenes Niederschlages aus unverändertem Monoxim bestand, während der Rest des Monoxims in ein bei 202° schmelzendes Dioxim umgewandelt war, welches auch in seinen sonstigen Eigenschaften völlig mit dem zuvor beschriebenen Dioxim übereinstimmte. Mithin wird durch freies wie durch salzsaures Hydroxylamin aus Phenanthrenchinon dasselbe Dioxim gebildet, neben welchem in keinem Falle nachweisbare Mengen eines isomeren Körpers entstehen.

Der Versuch, durch Erhitzen mit Alkohol das Phenanthrenchinondioxim umzulagern, bot von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg, da schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur Anhydridbildung zu erwarten war. In der That wurde das Dioxim bereits durch mehrstündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150° vollständig in sein Anhydrid verwandelt. Die Verbindung krystallisirte in langen, feinen, röthlichgelben Nadeln, welche bei 182—183° schmolzen — 181° nach Goldschmidt — und von wässrigem Alkali selbst bei anhaltendem Kochen nicht angegriffen wurden. Als das Dioxim mit Alkohol 3—4 Stunden nicht über 130° erhitzt wurde, war die Anhydridbildung nur in geringem Maasse eingetreten, während die Hauptmasse des Dioxims sich als unverändert erwies. Ausser diesen beiden Substanzen konnte kein weiterer Körper in dem Reactionsproducte nachgewiesen werden.

Diacetylphenanthrenchinondioxim.

Im Hinblick darauf, dass α- und γ-Benzildioxim besonders leicht durch das Beckmann'sche Gemisch in die beständige β-Modification übergeführt werden, musste das Verhalten des Phenanthrenchinondioxims, welches in seinen Eigenschaften dem α-Benzildioxim ähnelt, diesem Reagens gegenüber von besonderer Wichtigkeit erscheinen.

3 g fein gepulvertes Dioxim wurden mit 30 g Eisessig und Essigsäureanhydrid (4 : 1) übergossen, worauf unter Kühlung bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet wurde. Es entstand zunächst allmählich eine klare, rothe Lösung, aus der sich bald glitzernde, gelbe Krystalle in reichlicher Menge auszuscheiden begannen, während sich gleichzeitig die Farbe der Lösung aufhellte. Nach zweitägigem Stehen wurden die Krystalle abfiltrirt; in der Mutterlauge befanden sich nur noch geringe Mengen derselben Substanz. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war die Substanz rein.

Die Analyse ergab, dass der Körper die Diacetylverbindung eines Phenanthrenchinondioxims ist.

0.1583 g Substanz gaben 12.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
N	8.70	8.95 pCt.

Die Acetylverbindung bildet gut ausgebildete, mikroskopische, schiefwinklige Krystalle, welche bei 184° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol, Eisessig, Aether und Ligroïn, unlöslich in Wasser.

Um zu entscheiden, ob die Verbindung ein Derivat des Dioxims vom Schmelzpunkt 202° oder einer isomeren Verbindung sei, d. h. ob das Beckmann'sche Gemisch umlagernd gewirkt habe oder nicht, wurde eine Probe des Esters mit verdünnter wässriger Kalilauge verrieben, und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser blieb nur ein geringer Rückstand ungelöst, welcher abfiltrirt wurde und sich als unangegriffener Acetylester erwies. Aus dem Filtrat wurde durch Salzsäure ein hellgelber Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol alle Eigenschaften des oben beschriebenen Phenanthrenchinondioxims zeigte: er schmolz bei etwa 202°, krystallisirte in mikroskopischen Prismen, war schwer löslich in heissem Alkohol, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und bildete ein perlmutterglänzendes, schwer lösliches Natriumsalz.

Durch das Beckmann'sche Gemisch wird also das Phenanthrenchinondioxim nur acetylirt, aber nicht umgelagert.

Vergleicht man die Ergebnisse der mitgetheilten Versuche mit den Thatsachen, welche wir beim Studium der Benziloxime festgestellt haben, so macht sich der Gegensatz in dem Verhalten des Benzils und des Phenanthrenchinons in überzeugender Weise geltend. Alle Mittel, welche die Bildung isomerer Benziloxime herbeiführen, versagen beim Phenanthrenchinon, und man darf aus dieser Thatsache wohl mit Recht schliessen, dass solche structuridentischen, stereochemisch isomeren Derivate des Phenanthrenchinons im Einklang mit unserer Hypothese entweder nicht existenzfähig sind, oder wenigstens unter den bisher erprobten Bedingungen nicht entstehen. Andererseits ist es sehr wohl möglich, ja wahrscheinlich, dass man auf anderen Wegen, z. B. durch Einwirkung des β-Benzylhydroxylamins auf Phenanthrenchinon zu Abkömmlingen structurverschiedener, isomerer Phenanthrenchinonoxime gelangen wird.

Nachschrift.

Im Begriffe, die vorstehende Abhandlung abzusenden, erhalten wir die im 10. Heft dieser Berichte veröffentlichte Arbeit E. Beckmann's [1]) über die Oxydation der isomeren Benzaldoxime. Die

[1]) Diese Berichte XXII, 1588.

Thatsache, dass aus diesen beiden structurverschiedenen Körpern dasselbe Oxydationsproduct hervorgeht, ist von hervorragendem Interesse. Wir sind indessen der Ansicht, auf welche auch Beckmann selbst hinweist, dass die Verhältnisse bei den Benzildioximen anders liegen. Die Benzaldoxime erleiden nämlich nach Beckmann mit ganz ungewöhnlicher Leichtigkeit Umwandlung in einander, welche zudem hier sowohl vom α- zum β-Oxim führt, als auch in umgekehrter Richtung verläuft; so genügt z. B. schon Stehenlassen unter Benetzung mit wenig Alkohol nach Beckmann, um das β-Oxim in die α-Verbindung zu verwandeln. Dem gegenüber ist doch das Verhalten der Benziloxime ein durchaus anderes. Rückwandlungen finden hier niemals statt, sondern alle Isomeren streben die eine, beständige Configuration anzunehmen, wie dies die stereochemische Auffassung erfordert.

Dass bei der Oxydation der so sehr leicht in einander übergehenden Benzaldoxime ebenfalls zuvor Umwandlung des einen Isomeren in das andere eintritt, erscheint nach ihrem Gesammtverhalten begreiflich. Dagegen bedarf es, um α- in β-Benzildioxim überzuführen, eines Erhitzens mit Alkohol auf 170° oder der andauernden Einwirkung des Beckmann'schen Gemisches, und dennoch findet bei der — momentan verlaufenden — Oxydation Bildung desselben Productes statt.

Wir glauben daher, dass durch die neue Beobachtung jener eine, auf der Oxydation der Benzildioxime beruhende Punkt unserer Beweisführung nicht hinfällig wird, wenn er auch, wie wir gern zugeben, an Sicherheit verliert. Von irgend welchem Belang ist dies indessen heute nicht mehr, da durch die nachstehende Arbeit von Auwers und Dittrich die Structurgleichheit der Oximidogruppen in den Benzilmonoximen in endgültiger Weise festgestellt worden ist.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

379. K. Auwers und M. Dittrich: Ueber die Structur der Oximidogruppe in den isomeren Benzilmonoximen.

(Eingegangen am 12. Juli.)

Einleitung.

Vor einiger Zeit[1]) machten Hr. Prof. V. Meyer und der Eine von uns an dieser Stelle einige kurze Angaben über verschiedene Benzyläther der Benziloxime, deren Studium begonnen war, um weitere Aufklärung über die Structurgleichheit oder -verschiedenheit der genannten Oxime zu gewinnen. Diese Untersuchung wurde damals wegen anderer Arbeiten unterbrochen; im Einverständniss mit Hrn. Prof. V. Meyer haben wir dieselbe wieder aufgenommen und sind dabei zu Ergebnissen gelangt, welche wir im Folgenden mittheilen wollen.

Bekanntlich ist es Beckmann[2]) kürzlich gelungen, den völlig einwurfsfreien Nachweis dafür zu erbringen, dass die Isomerie der beiden Benzaldoxime auf die verschiedene Structur ihrer Oximidogruppen zurückzuführen ist. Auch in diesem Falle waren es die Benzyläther der Oxime gewesen, deren eingehende Untersuchung den gewünschten Aufschluss gegeben hatte.

Beckmann hat den Beweis für die Structurverschiedenheit der Benzaldoxime auf dreifache Weise geführt.

Erstens lieferten die beiden Oxime beim Erhitzen mit Salzsäure neben Benzaldehyd zwei verschiedene Benzylhydroxylamine. Behrend und Leuchs[3]) wiesen darauf nach, dass diese beiden letzteren Verbindungen verschiedene Structur besitzen, welche den Formeln

$$\underset{\alpha\text{-Benzylhydroxylamin}}{H_2N.O.C_7H_7} \quad \text{und} \quad \underset{\beta\text{-Benzylhydroxylamin}}{C_7H_7.HN.OH}$$

entspricht.

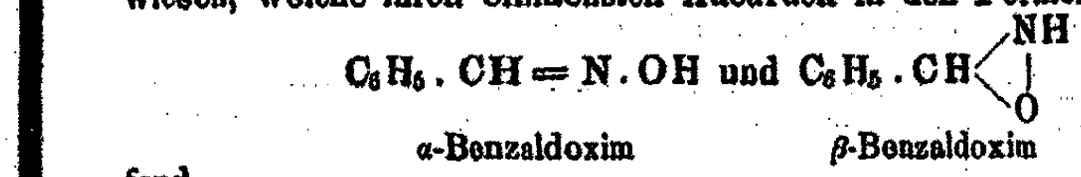
Zweitens konnte Beckmann umgekehrt durch Einwirkung dieser beiden verschiedenen Benzylhydroxylamine auf Bittermandelöl die Benzyläther der isomeren Benzaldoxime synthetisch gewinnen.

Drittens endlich zeigten die Benzyläther der beiden Benzaldoxime ein charakteristisch verschiedenes Verhalten gegenüber der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure, mit deren Hülfe, wie V. Meyer und Janny[4]) schon vor Jahren gezeigt haben, die Constitution benzylirter Hydroxylamine ermittelt werden kann. Der Aether des α-Benzaldoxims lieferte bei der Behandlung mit diesem Agens als einziges basisches Spaltungsproduct Ammoniak, während die Benzylgruppe in Form von Benzyljodid abgespalten wurde; aus dem Aether des β-Benzaldoxims wurde dagegen in quantitativer Ausbeute Benzylamin erhalten.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 564. [2]) Diese Berichte XXII, 429, 514, 1531.
[3]) Diese Berichte XXII, 613. [4]) Diese Berichte XVI, 167.

Hiermit war die Structurisomerie der beiden Benzaldoxime erwiesen, welche ihren einfachsten Ausdruck in den Formeln



$C_6H_5 . CH = N . OH$ und $C_6H_5 . CH$(NH, O)

α-Benzaldoxim β-Benzaldoxim

fand.

Auf demselben Wege durfte man erwarten, zu einem unzweideutigen Beweise für oder gegen die Structurgleichheit der Benziloxime und ihrer Derivate zu gelangen. Wir haben uns bisher ausschliesslich mit der Untersuchung der beiden isomeren Benzilmonoxime beschäftigt, da die Verhältnisse bei diesen Verbindungen weniger complicirt sind als bei den Dioximen, und überdies die Derivate derselben bei weitem leichter zu gewinnen sind.

Gemäss dem oben mitgetheilten Beckmann'schen Beweise war es nothwendig, zunächst durch directe Benzylirung die Benzyläther der beiden Benzilmonoxime darzustellen, unter sorgfältiger Berücksichtigung der Nebenproducte, und das Verhalten dieser Verbindungen bei der hydrolytischen Spaltung sowie gegen Jodwasserstoffsäure zu prüfen. Ferner mussten die Einwirkungsproducte der isomeren Benzylhydroxylamine auf Benzil dargestellt, und die so gewonnenen Benzyläther mit den anderen verglichen, und ihre Structur in gleicher Weise ermittelt werden.

Der Ausführung dieser Versuche traten gewisse Schwierigkeiten entgegen. Vor allem lassen sich nämlich die Benziloxime und ihre Derivate viel schwieriger spalten als die entsprechenden Abkömmlinge der Benzaldoxime. Es gelang aus diesem Grunde nicht, durch hydrolytische Spaltung aus den verschiedenen Benzyläthern die zu Grunde liegenden Benzylhydroxylamine zu isoliren, sondern statt ihrer wurden stets nur die Producte einer weiter gehenden Zersetzung erhalten, aus denen nur indirect auf die Constitution der betreffenden Oximidogruppen geschlossen werden konnte.

Dagegen erwies sich die Jodwasserstoffsäure als ein ausgezeichnetes Reagens, um zu entscheiden, ob irgend ein Benzyläther ein Derivat des normalen oder des Iso-Benzylhydroxylamins sei. Erwärmt man nämlich eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz mit ein paar Tropfen gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure, so entwickelt sich, falls die Verbindung ein Abkömmling des normalen Benzylhydroxylamins ist, nach wenigen Augenblicken der unverkennbare, furchtbare Geruch des Benzyljodids, welcher besonders deutlich hervortritt, wenn man die Probe mit etwas Wasser kocht. Leitet sich dagegen die Verbindung vom β-Benzylhydroxylamin ab, so wird auch bei andauerndem Erhitzen keine Spur Benzyljodid gebildet, und man bemerkt beim Kochen nur den Geruch von Jod. Diese Probe ist so empfindlich, dass zu ihrer Ausführung

kaum 1 mg Substanz nöthig ist, ein Umstand, der sie für die Untersuchung und Bestimmung von Nebenproducten, welche nur in geringer Menge auftreten, besonders werthvoll macht.

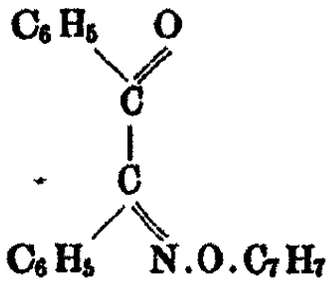
Das Ergebniss unserer Versuche ist im Wesentlichen folgendes:

Benzylirt man α- oder γ-Monoxim, so erhält man in guter Ausbeute aus jedem Oxim je einen schön krystallisirenden Benzyläther. Diese beiden Verbindungen zeigen gegen alle Reagentien dasselbe Verhalten und erweisen sich unzweifelhaft als Abkömmlinge des gewöhnlichen Benzylhydroxylamins. Dies beweist besonders der Umstand, dass beide Aether beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure mit gleicher Leichtigkeit Jodbenzyl abspalten.

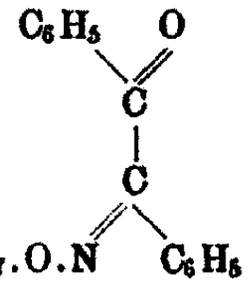
Die Auffassung, dass der α- und der γ-Benzyläther sich vom gewöhnlichen Benzylhydroxylamin ableiten, wurde durch das Studium der Einwirkungsproducte der beiden isomeren Benzylhydroxylamine auf Benzil in erwünschtester Weise bestätigt.

Durch Behandlung von Benzil mit dem gewöhnlichen oder α-Benzyldroxylamin entsteht nämlich, unter welchen Bedingungen man auch arbeiten mag, stets derselbe Benzyläther, welcher durch directe Benzylirung des γ-Monoxims gewonnen wird. Wendet man dagegen das β-Benzylhydroxylamin an, so entsteht nicht etwa der α-Benzyläther — wie es der Fall sein müsste, wenn die Isomerie der beiden Verbindungen auf derselben Ursache beruhte, wie diejenige der Benzaldoxime — sondern man erhält den Benzyläther eines wirklich structurisomeren Benzilmonoxims, welcher aber zum grossen Theil unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in eine zweite neue Verbindung übergeht. Diese, sowie der Benzyläther selbst, erweisen sich als echte Derivate des β-Benzylhydroxylamins, da sie mit Jowasserstoffsäure kein Benzyljodid liefern.

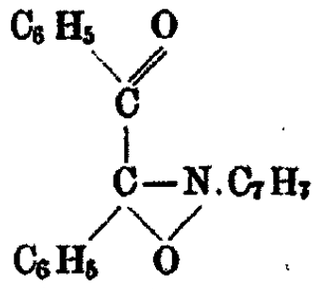
Zur besseren Uebersicht mögen die Formeln der drei isomeren Benzyläther der Benzilmonoxime nebst ihrer Bildungsweise und ihren charakteristischen Eigenschaften hier noch einmal zusammengestellt werden:



Benzyläther des α-Benzilmonoxims [1])



Benzyläther des γ-Benzilmonoxims [1])



Structurisomerer Benzilmonoximbenzyläther.

[1]) Ob obige Formeln der α- und γ-Verbindung die richtigen, oder ob sie etwa mit einander zu vertauschen sind, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ist aber im vorliegenden Fall ohne Bedeutung.

Entsteht durch:		
Benzylirung des α-Benzilmonoxims	Benzylirung des γ-Benzilmonoxims; Umlagerung des α-Benzilmonoximbenzyläthers; Einwirkung von gew. Benzylhydroxylamin auf Benzil.	Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Benzil
Liefert mit Jodwasserstoffsäure:		
Benzyljodid	Benzyljodid	Kein Benzyljodid.

Alle beobachteten Thatsachen stehen mit einander im besten Einklang und beweisen, dass das α- und γ-Monoxim des Benzils Abkömmlinge ein und desselben Hydroxylamins sind; das völlig gleiche Verhalten ihrer Benzyläther unter einander, so wie der scharf ausgesprochene Gegensatz im Verhalten zu Jodwasserstoffsäure, in welchem diese beiden Verbindungen zu dem isomeren Derivate des Isobenzylhydroxylamins und dem Anhydroproduct stehen, lassen darüber keinen Zweifel mehr aufkommen.

Auch die Annahme von fünfwerthigem Stickstoff in dem α- oder γ-Benzyläther ist unzulässig, denn die Aether der Derivate eines solchen Hydroxylamins $O{=}N{\equiv}H_3$, müssen, wofern man nicht ungesättigte Valenzen zulassen will, das Alkyl in directer Bindung mit dem Stickstoffatom enthalten, womit, wie bemerkt, das Verhalten der beiden isomeren Aether im Widerspruch steht. Will man fünfwerthigen Stickstoff in Oximidogruppen annehmen, so könnte man nur für den mit β-Benzylhydroxylamin gewonnenen Benzyläther statt der oben gebrauchten andere Structurformeln aufstellen, wie z. B.

$$C_6H_5{-}CO{-}C{-}C_6H_5$$
$$\qquad\qquad\quad \|$$
$$\qquad\qquad O{=}N{-}C_7H_7 \quad ,$$

was für die hier in Rede stehende Frage ohne Belang ist.

Wie daher Beckmann mit völliger Sicherheit die Structurverschiedenheit der Benzaldoxime bewiesen hat, glauben wir unsererseits einen weiteren gewichtigen Beweis für die von Hrn. Prof. V. Meyer angenommene stereochemische Isomerie der Benziloxime beigebracht zu haben, und es erscheint nach wie vor diese Hypothese als die einzige Erklärungsweise, welche allen beobachteten Thatsachen genügend Rechnung trägt und die verwickelten Isomerieerscheinungen der Benziloxime in befriedigender Weise zu erklären im Stande ist.

Experimenteller Theil.

Benzyläther des α-Benzilmonoxims.

Eine Lösung von 1 Molekül α-Benzilmonoxim und 1 Atom Natrium in absolutem Alkohol wurde mit 1 Molekül Benzylchlorid versetzt und etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs dunkelgelbroth gefärbte Flüssigkeit nahm allmählich eine hellgelbe Farbe an, während sich gleichzeitig reichliche Mengen weisser Krystalle abschieden. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol zum Theil verdunstet, wobei sich die Menge der ausgeschiedenen Krystalle noch vermehrte. Dieses Product, ein Gemenge von Kochsalz und organischer Substanz wurde abgesaugt, durch Waschen mit wenig Alkohol von der Mutterlauge befreit, darauf kurze Zeit mit Wasser digerirt, abermals abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Die zurückgebliebenen weissen Krystalle, deren Gewicht ungefähr dem des angewandten Oxims gleichkam, waren nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol völlig rein und schmolzen constant bei 94°.

Der Analyse zufolge war die Substanz der erwartete Benzyläther des α-Benzilmonoxims.

I. 0.1977 g Substanz gaben 0.5783 g Kohlensäure und 0.0951 g Wasser.

II. 0.2202 g Substanz gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° u. 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	80.00	79.77	—	pCt.
H	5.40	5.35	—	»
N	4.44	—	4.69	»

Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, schiefwinkligen Prismen, ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, ebenso verhält er sich gegen Ligroïn und Eisessig, ziemlich leicht löst er sich schon in der Kälte in Benzol, Aether und Chloroform. Mit Salzsäure verbindet sich die Substanz nicht.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen, welche einen öligen Rückstand hinterliessen, wurden geringe Mengen einer hochschmelzenden Verbindung erhalten. Da dieselbe jedoch stickstofffrei war, also für den Zweck dieser Untersuchung kein directes Interesse bot, haben wir dieselbe vorläufig nicht weiter untersucht.

Nachweisbare Mengen irgend einer isomeren Verbindung waren in den Mutterlaugen nicht vorhanden.

Benzyläther des γ-Benzilmonoxims.

Die Benzylirung des γ-Benzilmonoxims wurde genau in der gleichen Weise ausgeführt, und auch in diesem Falle eine in Alkohol schwer lösliche Krystallmasse als Hauptproduct der Reaction erhalten.

Nach dem Umkrystallisiren schmolz dieser Benzyläther constant bei 114°.

Analyse:

I. 0.2049 g Substanz gaben 0.6036 g Kohlensäure und 0.1044 g Wasser.

II. 0.2397 g Substanz gaben 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 749 mm Druck.

	Berechnet für $C_{21}H_{17}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	80.00	80.34	—	pCt.
H	5.40	5.66	—	»
N	4.44	—	4.58	»

Der Körper bildet schöne, derbe, zugespitzte Prismen; seine Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die der α-Verbindung. Auch diese Substanz verbindet sich nicht mit Salzsäure. Wie bei der Benzylirung des α-Benzilmonoxims trat als Nebenproduct der Reaction neben öligen Substanzen ein hochschmelzender, stickstofffreier Körper auf, während das Suchen nach einem isomeren Benzyläther erfolglos blieb.

Spaltung der beiden Benzyläther durch Salzsäure.

Um näheren Aufschluss über die Constitution der beiden isomeren Benzyläther zu gewinnen, wurden dieselben zunächst der Spaltung durch concentrirte Salzsäure unterworfen. Nach der Gleichung

$$C_6H_5 . CO . C(NOC_7H_7)C_6H_5 + H_2O = C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + NH_2C_7H_7O$$

durfte man als Producte dieser Spaltung einerseits Benzil, andrerseits entweder in beiden Fällen das gleiche, oder zwei verschiedene Benzylhydroxylamine erwarten. Die beiden Aether erwiesen sich indessen der Einwirkung der Salzsäure weit weniger zugänglich als z. B. die entsprechenden Aether der Benzaldoxime, in Folge dessen die Reaction einen weniger glatten Verlauf nahm.

1. Benzyläther des α-Benzilmonoxims.

Kocht man die α-Verbindung mit concentrirter wässriger Salzsäure im offenen Gefäss, so bleibt dieselbe selbst bei längerer Dauer des Versuches unverändert. Eine Probe des Aethers wurde deshalb mehrere Stunden mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Das Product der Reaction war eine anscheinend geschmolzen gewesene und dann wieder krystallinisch erstarrte Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des γ-Benzilmonoxim-Benzyläthers, 114°, zeigte und sich auch in allen übrigen Eigenschaften vollständig identisch mit dem genannten Körper erwies.

Unter den erwähnten Bedingungen findet also eine vollständige Umlagerung des α-Aethers in die γ-Verbindung statt.

Es war mithin nur nöthig, den Verlauf der Spaltung bei dem γ-Benzyläther weiter zu verfolgen.

2. Benzyläther des γ-Benzilmonoxims.

Wie sich schon aus dem eben Mitgetheilten ergiebt, wirkt Kochen mit Salzsäure auf die γ-Verbindung ebenfalls nicht ein, ebenso wenig kürzeres Erhitzen auf 100° mit Salzsäure im Rohr. Wurde das Rohr 20 Stunden auf diese Temperatur erhitzt, so zeigte eine schwache Gelbfärbung der ursprünglich weissen Krystalle den Beginn der Spaltung an. Wurde das Erhitzen sehr lange, bis zu 200 Stunden, fortgesetzt, so enthielt die Röhre ein auf der Salzsäure schwimmendes Oel, welches stark nach Benzylchlorid roch und beim Reiben zu einer halbfesten Masse erstarrte. Die Substanz wurde abfiltrirt, das Benzylchlorid durch Pressen zwischen Fliesspapier entfernt, und darauf die zurückbleibende Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich nadelförmige Krystalle aus, welche bei 95° schmolzen und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge eine tiefe Violettfärbung gaben, also Benzil waren. Daneben konnten kleine Mengen Benzoësäure nachgewiesen werden.

Das salzsaure Filtrat hinterliess nach dem Eindampfen einen festen Rückstand, welcher Fehling'sche Lösung in der Kälte stark reducirte. Derselbe erwies sich bei näherer Untersuchung bis auf Spuren von Benzoësäure frei von organischer Substanz und bestand aus einem Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und Salmiak; weder die Blättchen des α-Benzylhydroxylamins, noch die Nadeln der β-Verbindung konnten aufgefunden werden.

Der γ-Benzyläther war also bei der Reaction in Benzil, Benzylchlorid, Benzoësäure, salzsaures Hydroxylamin und Salmiak gespalten.

War mithin auch nicht das gewünschte Spaltungsproduct, Benzylhydroxylamin, erhalten worden, so bewies doch die reichliche Bildung von Benzylchlorid, dass der fragliche Aether ein Derivat des α-Benzylhydroxylamins $NH_2 . O . C_7H_7$ ist, denn nur aus derartigen Verbindungen kann die Benzylgruppe leicht abgespalten werden.

Dieses Ergebniss steht übrigens im Einklang mit den Angaben, welche Beckmann[1]) über die Spaltung des Benzyläthers des α-Benzaldoxims macht. Diese Verbindung zerfällt nämlich, wenn man nicht ganz bestimmte Bedingungen einhält, in analoger Weise in Benzaldehyd, Benzylchlorid und Salmiak.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 437.

Versuchte man die Spaltung des Benzyläthers des γ-Benzilmonoxims bei höherer Temperatur, z. B. bei 110—120° in kürzerer Zeit auszuführen, so nahm die Reaction genau denselben Verlauf.

Verhalten der beiden Benzyläther gegen Jodwasserstoffsäure.

In Anbetracht dessen, dass die Spaltung der beiden Aether durch Salzsäure keinen glatten Verlauf genommen hatte, war das Verhalten dieser Substanzen gegen Jodwasserstoffsäure von besonderer Wichtigkeit.

Beide Verbindungen verhalten sich diesem Agens gegenüber völlig gleich, indem beide bereits bei gelindem Erwärmen mit gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) reichliche Mengen von Jodbenzyl abscheiden. Wie V. Meyer und Janny[1]) seinerzeit gezeigt, und Beckmann[1]), sowie Behrend[1]) neuerdings bestätigt haben, liefert diese Thatsache den Beweis dafür, dass die Benzylgruppe nicht direct, sondern durch Vermittelung des Sauerstoffatomes mit dem Stickstoff verbunden ist. Befände sich nämlich die Benzylgruppe in directer Bindung mit dem Stickstoffatom, so müsste bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure Benzylamin entstehen, welches bekanntlich durch diese Säure selbst bei 200° nicht weiter verändert wird.

Um den Nachweis zu liefern, dass alles Benzyl als Jodid abgespalten, und neben dem Ammoniak keine Spur Benzylamin gebildet wird, wurde von beiden Aethern je 1 g etwa ½ Stunde mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht, das entstandene Benzyljodid mit Aether extrahirt, die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt, und darauf die flüchtigen Producte durch Destillation übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. In beiden Fällen wurde aus der stark concentrirten vorgelegten Flüssigkeit durch Platinchlorid ein gelber Niederschlag gefällt, welcher frei von organischer Substanz war und sich auch bei der mikroskopischen Prüfung als reiner Platinsalmiak erwies.

Beide Benzyläther werden also von Jodwasserstoffsäure im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:

$$C_6H_5 . CO . C(N . O . C_7H_7) . C_6H_5 + 4\,HJ = C_6H_5 . CO . CO . C_6H_5 + C_7H_7J + NH_4J + J_2,$$

und beide Verbindungen leiten sich mithin vom α-Benzylhydroxylamin ab.

Umwandlung der α-Verbindung in die γ-Verbindung.

Es ist bereits erwähnt, dass der Benzyläther des α-Monoxims beim Erhitzen mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohr in die

[1]) l. c.

γ-Verbindung umgewandelt wird. Noch leichter und glatter vollzieht sich der Process, wenn man die Salzsäure in Gasform anwendet.

Leitet man in eine durch Eis gekühlte ätherische Lösung des α-Benzyläthers längere Zeit trockenes Salzsäuregas ein, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers fast reiner γ-Benzyläther. Das Product zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt der γ-Verbindung 114°, sowie alle übrigen Eigenschaften derselben.

Es ist bemerkenswerth, dass derselbe Process, welcher das α-Benzaldoxim in das structurverschiedene β-Benzaldoxim überführt, hier den Benzyläther eines Ketoximes in eine structuridentische, stereochemisch isomere Verbindung umwandelt.

Behandelt man den Benzyläther des γ-Monoxims in gleicher Weise, so bleibt er, wie zu erwarten war, unverändert.

Erhitzen mit Alkohol selbst auf 200° vermag den α-Aether nicht in die γ-Verbindung umzulagern.

Es zeigt sich also, dass die γ-Modification der beiden Aether die beständigere ist, in welche die andere bei energischen Eingriffen übergehen kann, genau entsprechend dem Verhalten der freien Oxime.

Benzylirung der Benzilmonoxime nach der Methode von Japp und Klingemann.

Bei der Benzylirung der beiden Benzilmonoxime wurde, wie bereits angegeben ist, aus jedem dieser Körper nur ein Benzylderivat erhalten, während bei der Methylirung der Benzildioxime nach der Methode von Japp und Klingemann bekanntlich neben den Methyläthern anders constituirte Isomere derselben entstehen.

Beckmann [1]) hat hervorgehoben, dass letzteres vielleicht an der Methode der Aetherificirung liegen könne. In der That erhielt er, als er Benzaldoxim nach der Methode von Japp und Klingemann [2]) benzylirte, neben dem normalen Reactionsproduct, dem α-Aether, geringe Mengen der β-Verbindung, und ebenso entstanden bei der gleichen Benzylirung des Acetoxims zwei Benzyläther desselben.

Die Benzylirung der Benzilmonoxime wurde daher ein zweites Mal zum Vergleich nach der erwähnten Methode vorgenommen. Nach Beckmann's Beobachtung war zu erwarten, dass nunmehr, ausser den vorher beschriebenen normalen Benzyläthern, als Nebenproduct kleine Mengen von Derivaten des β-Benzylhydroxylamins entstehen würden. Dies in der That der Fall. Man erhält zwar auch jetzt in reichlicher Menge die normalen Benzyläther der Oxime; allein in ganz kleiner, immerhin aber sicher nachweisbarer Menge, entsteht

---

[1]) Diese Berichte XXII, 439.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 201.

daneben aus beiden Oximen das in der Einleitung erwähnte Anhydroderivat des structurisomeren Benzyläthers, welches, wie dort erwähnt, sich vom β-Benzylhydroxylamin ableitet.

1. Benzylirung von α-Benzilmonoxim.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül α-Benzilmonoxim und 2 Molekülen Benzylchlorid, welche auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde, liess man 2 Moleküle Natriumalkoholat im Verlaufe mehrerer Stunden hinzutropfen. Sodann wurde zur Entfernung des unangegriffenen Benzylchlorids und des Benzylalkohols Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Hierbei schied sich im Destillationskolben ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weisse Krystallmasse, welche von der Mutterlauge abgesaugt und mit Alkohol gewaschen sich als der bereits beschriebene, bei 94° schmelzende, normale Benzyläther des α-Benzilmonoxims erwies. Die Ausbeute an diesem Product war indessen erheblich geringer als nach der zuerst angewandten Methode.

Aus den eingedampften Mutterlaugen konnten sehr geringe Mengen eines in Nadeln krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körpers isolirt werden, welcher nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei 114° schmolz.

Von dem bei derselben Temperatur schmelzenden Benzyläther des γ-Benzilmonoxims unterschied sich die Verbindung durch ihre Fähigkeit sich mit concentrirter Salzsäure zu verbinden.

2. Benzylirung von γ-Benzilmonoxim.

Derselbe Versuch wurde in der gleichen Weise mit dem γ-Monoxim durchgeführt und lieferte ein völlig analoges Ergebniss. Auch hier konnten neben dem normalen Product der Reaction, dem bei 114° schmelzenden Benzyläther des γ-Benzilmonoxims, aus den eingedampften Mutterlaugen sehr geringe Mengen der gleichen, eben erwähnten basischen Verbindung vom Schmelzpunkt 114° gewonnen werden.

Dieser letztere Körper ist identisch mit dem wiederholt erwähnten Anhydroproducte, welches aus β-Benzylhydroxylamin und Benzil entsteht (vergl. unten), und ist ein echtes Derivat des β-Benzylhydroxylamins.

Die Benzylirung nach der Methode von Japp und Klingemann verläuft mithin bei den Benzilmonoximen in derselben Weise wie nach Beckmann bei dem Benzaldoxim, indem neben den Hauptproducten der Reaction geringe Mengen structurverschiedener Substanzen gebildet werden, welche Derivate des β-Benzylhydroxylamins sind.

Durch die mitgetheilten Versuche wird bereits zur Genüge dargethan, dass in den beiden isomeren Benzilmonoximen structuriden-

tische Derivate des α-Benzylhydroxylamins vorliegen. Es war indessen wünschenswerth, den Beweis dafür auch auf dem Wege der Synthese zu erbringen und zugleich womöglich structurverschiedene Isomeren jener Aether darzustellen, um deren abweichendes Verhalten kennen zu lernen und mit dem der normalen Benzyläther vergleichen zu können. Aus diesem Grunde wurde die Einwirkung von α- und β-Benzylhydroxylamin auf Benzil untersucht.

Einwirkung von α-Benzylhydroxylamin auf Benzil.

1 Molekül Benzil wurde in Alkohol gelöst, zu der erkalteten Flüssigkeit 1 Molekül salzsaures α-Benzylhydroylamin hinzugegeben und die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tage hatte eine Abscheidung von Krystallen stattgefunden, deren Schmelzpunkt bei 114° lag. Dieselben erwiesen sich in jeder Beziehung identisch mit dem durch Benzylirung von γ-Benzilmonoxim erhaltenen Benzyläther.

Das alkoholische Filtrat wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; der Rückstand enthielt neben unverändertem Benzil, welches durch seinen Schmelzpunkt (95°) und sein Verhalten gegen alkoholisches Kali deutlich nachgewiesen werden konnte, geringe Mengen langer, nadelförmiger, weisser Krystalle, welche bei etwa 175° schmolzen. Dieselben waren stickstofffrei und wurden, da sie für den Zweck unserer Untersuchung ohne Bedeutung waren, nicht näher untersucht.

Derselbe Versuch wurde bei Wasserbadtemperatur wiederholt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 114° aus, welche ohne Mühe gleichfalls als der Benzyläther des γ-Benzilmonoxims erkannt wurden. Die Ausbeute war in diesem Falle quantitativ. Nebenproducte hatten sich bei der Reaction nicht gebildet.

Es wurde nun geprüft, ob bei Gegenwart von Alkali, d. h. bei Anwendung der freien Base statt des salzsauren Salzes des α-Benzylhydroxylamins, die Reaction vielleicht in der Weise verliefe, dass an Stelle des γ-Benzyläthers die α-Verbindung gebildet würde.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Benzil wurden in der Kälte 1 Molekül α-Benzylhydroxylamin und 3 Moleküle Aetznatron, in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich bei dem Zusatz des Alkali tief gelbroth. Am nächsten Tage war sie heller geworden, und es hatten sich daraus glänzende Krystalle abgeschieden, welche sich durch ihren Schmelzpunkt 114° und ihre sonstigen Eigenschaften ebenfalls als der Benzyläther des γ-Benzilmonoxims zu erkennen gaben. Ausser diesem Product konnte nur noch unverändertes Benzil gewonnen werden.

Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Benzil.

Eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Benzil wurde in der Kälte mit 1 Molekül salzsaurem β-Benzylhydroxylamin — nach Beckmann aus dem Benzyläther des β-Benzaldoxims durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen — versetzt und sich selbst überlassen.

Als die Flüssigkeit am nächsten Tage in Wasser gegossen wurde, schied sich ein hellgelb gefärbter Körper ab, der aus unverändertem Benzil bestand; irgend welche Einwirkung hatte nicht stattgefunden.

Ebensowenig reagirten Benzil und salzsaures β-Benzylhydroxylamin auf einander, als gleiche Moleküle derselben in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade digerirt oder andauernd im Rohr auf 100° erhitzt wurden.

Es stimmt dies mit einer Angabe von Beckmann [1]) überein, welcher bemerkt, dass β-Benzylhydroxylamin auf Benzil nur in alkalischer Lösung zu wirken scheine.

Anhydroverbindung $C_{21}H_{15}NO$.

Bei höherer Temperatur, im Rohr bei 130°, fand indessen doch eine Reaction zwischen dem Benzil und dem salzsauren β-Benzylhydroxylamin statt. Zu dem Inhalt des Rohres wurde tropfenweise Wasser hinzugefügt; dabei schieden sich Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 114° schmolzen. Die Ausbeute an diesem Product war nur mässig.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

I. 0.1440 g Substanz gaben 0.4508 g Kohlensäure und 0.0698 g Wasser.
II. 0.1610 g Substanz gaben 0.5005 g Kohlensäure und 0.0794 g Wasser.
III. 0.2346 g Substanz gaben 0.7283 g Kohlensäure und 0.1116 g Wasser.
IV. 0.1833 g Substanz gaben 0.5727 g Kohlensäure und 0.0838 g Wasser.
V. 0.1611 g Substanz gaben 6.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{15}NO$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	84.84	85.33	84.78	84.67	85.22	—	pCt.
H	5.05	5.35	5.48	5.29	5.08	—	»
N	4.71	—	—	—	—	4.82	»

Die gefundenen Zahlen stimmen, wie man sieht, auf die Formel eines Benzilmonoximbenzyläthers — 1 Molekül H_2O:

$$C_{21}H_{17}NO_2 - H_2O = C_{21}H_{15}NO.$$

Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in breiten, flachen Nadeln; dieselben sind in kaltem Alkohol mässig, in Aether leicht löslich.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 440.

Mit concentrirter Salzsäure verbindet sich der Körper zu einem Chlorhydrat, welches durch Wasser bereits in der Kälte wieder zersetzt wird.

In welcher Weise die Wasserabspaltung aus dem vermuthlich zuerst entstandenen Benzyläther eines isomeren Benzilmonoxims erfolgt ist, lässt sich vorläufig noch nicht sagen, wahrscheinlich ist indessen hierbei auch die zweite Carbonylgruppe des Benzils in Mitleidenschaft gezogen, da salzsaures Hydroxylamin selbst im Rohr bei 130° nicht auf den Körper einwirkt.

Die Substanz ist, wie schon gesagt, identisch mit dem Körper, welcher in sehr kleiner Menge als Nebenproduct bei der Benzylirung des α- und γ-Benzilmonoxims nach der Methode von Japp und Klingemann erhalten wird.

Neben diesem Körper entstehen sehr geringe Quantitäten eines hochschmelzenden, in Aether unlöslichen, stickstoffhaltigen Productes, welches indessen aus Mangel an Material nicht analysirt werden konnte.

Einen ähnlichen Verlauf nahm die Reaction, wenn β-Benzylhydroxylamin in alkalischer Lösung auf das Benzil einwirkte.

Zu 1 Molekül Benzil in Alkohol wurden 1 Molekül salzsaures β-Benzylhydroxylamin und 3 Moleküle Aetznatron hinzugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich und färbte sich rasch dunkel rothgelb. Nach etwa 12stündigem Stehen wurde die heller gewordene Flüssigkeit in Wasser gegossen. Es schied sich dabei ein gelbes Oel ab, welches in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelb gefärbtes Oel, welches beim Verreiben mit absolutem Alkohol und wenig concentrirter wässriger Salzsäure allmählich krystallinisch erstarrte.

Die abgesogene Krystallmasse wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es wurden auf diese Weise flache Nadeln erhalten, welche sich als identisch erwiesen mit dem vorher beschriebenen Anhydroproduct vom Schmelzpunkt 114°.

Ausser dieser Verbindung konnten aus den öligen Mutterlaugen nur noch sehr geringe Mengen eines Körpers erhalten werden, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet.

Derselbe Versuch wurde dahin abgeändert, dass statt des grossen Ueberschusses von Aetznatron zu der Lösung von Benzil und salzsaurem β-Benzylhydroxylamin wenig mehr als die berechnete Menge Soda, in wenig Wasser gelöst, hinzugesetzt wurde.

Auffallender Weise trat indessen unter diesen Umständen selbst nach zweitägigem Stehen in der Kälte keine Einwirkung ein, da beim Eingiessen der Lösung in Wasser nur unverändertes Benzil ausfiel.

Dieser Fall bietet einen deutlichen Beleg für den günstigen Einfluss des Aetzalkalis bei der Darstellung von Oximidoverbindungen.

Erst bei längerem Erhitzen der mit Soda versetzten Flüssigkeit auf dem Wasserbade trat die Reaction ein; Kochsalz schied sich aus, und beim Eingiessen in Wasser wurde ein gelbes Oel erhalten, welches, wie oben behandelt, den gleichen Körper vom Schmelzpunkt 114° lieferte.

Bei fortgesetztem Eindampfen und Verreiben der jedesmaligen Mutterlaugen mit absolutem Alkohol wurden immer weitere Krystallisationen dieses Körpers erhalten, welche aber beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol deutlich erkennen liessen, dass ihnen ein Körper von anderer Krystallform beigemengt war.

Benzyläther eines structurisomeren Benzilmonoxims. *i*-Benzilmonoximbenzyläther.

Diese zweite Substanz erwies sich als schwer löslich in Aether; beim Ausziehen des Krystallgemenges mit Aether blieb sie daher ungelöst zurück und konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden.

Die Ausbeute an diesem Producte war eine sehr geringe.

Die Analyse liess den Körper als den zunächst erwarteten Benzyläther eines structurisomeren Benzilmonoxims erkennen, welches aus den Componenten in normaler Weise ohne Abspaltung eines zweiten Moleküls Wasser entstanden ist.

I. 0.1626 g Substanz gaben 0.4771 g Kohlensäure und 0.0822 g Wasser.

II. 0.1631 g Substanz gaben 7.1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 752 mm Druck.

	Ber. für $C_{21}H_{17}NO_2$	Gefunden I.	II.
C	80.00	79.95	— pCt.
H	5.40	5.63	— »
N	4.44	—	4.88 »

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nädelchen, schmilzt glatt bei 137° und verbindet sich nicht mit Salzsäure. Er löst sich mässig leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether.

Um nachzuweisen, dass der Körper im Gegensatz zu dem durch weitere Wasserabspaltung entstandenen Product noch eine Carbonylgruppe enthält, wurde eine Probe der Substanz mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schied sich ein weisser Niederschlag aus, welcher sich in wässrigen Alkalien löste und durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt wurde. Da das Ausgangsproduct in Alkalien unlöslich ist, so war die Löslichkeit des neu entstandenen Körpers offenbar durch den Ersatz des Sauerstoffatomes einer vorhandenen Carbonylgruppe durch die Isonitrosogruppe bewirkt.

Spaltung der durch Einwirkung von β-Benzylhydroxylamin auf Benzil erhaltenen Producte durch Salzsäure.

Auch die Spaltung der mit Hülfe von β-Benzylhydroxylamin gewonnenen Körper durch Salzsäure nahm nicht den glatten Verlauf, wie dies bei den Derivaten der Benzaldoxime der Fall ist; immerhin waren die entstandenen Producte in charakteristischer Weise von denjenigen verschieden, welche bei der Spaltung des α- und γ-Benzyläthers erhalten waren.

1. Spaltung des ι-Benzyläthers.

Wie die isomeren Verbindungen wurde auch der ι-Benzyläther beim Kochen mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefäss nicht angegriffen, und auch beim Erhitzen auf 100° im Rohr war keine Einwirkung bemerkbar. Wurde indessen die Temperatur auf 120° oder höher gesteigert, so trat Spaltung ein.

Beim Oeffnen des Rohres entwich ein Gas, welches mit grüngesäumter Flamme brannte. Der in Salzsäure unlösliche Theil der Reactionsproducte bestand zum grössten Theil aus Benzoësäure, neben der wenig Benzil nachgewiesen werden konnte. Von Benzylchlorid, welches bei der Spaltung des α- und γ-Benzyläthers in reichlicher Menge auftrat, war keine Spur gebildet worden.

Die salzsaure Flüssigkeit hinterliess nach dem Eindampfen eine weisse Krystallmasse. Dieselbe war frei von Substanzen, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reduciren, enthielt also weder das Chlorhydrat des Hydroxylamins, noch des β-Benzylhydroxylamins. Auch die charakteristischen Blättchen des salzsauren α-Benzylhydroxylamins waren nicht vorhanden, und ebenso wenig liess sich Salmiak nachweisen.

Die Krystallmasse erwies sich vielmehr als Chlorhydrat einer organischen Base, welche sich auf Zusatz von Alkali in feinen Nädelchen ausschied. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei etwa 85° und liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Leider gestattete die geringe Menge, welche wir bisher von dieser Base erhalten haben, keine nähere Untersuchung derselben.

2. Spaltung des Anhydrokörpers.

Der wasserärmere Körper vom Schmelzpunkt 114° wurde von concentrirter Salzsäure erst bei etwa 150° energisch angegriffen, wobei gleichfalls ein brennbares Gas gebildet wurde. Unter den Spaltungsproducten konnte Benzil mit Leichtigkeit in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden, während wiederum kein Benzylchlorid entstanden war. Der Rückstand der salzsauren Flüssigkeit enthielt auch in diesem Falle keine Substanzen, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reduciren; dagegen reichliche Mengen von Salmiak.

Die Spaltung des Körpers war offenbar in sehr complexer Weise verlaufen; eine Isolirung und Reindarstellung der einzelnen Producte war bei den zu Gebote stehenden Mengen nicht wohl durchführbar.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

Mit vollster Sicherheit wurde die Constitution des *i*-Benzyläthers und der Anhydroverbindung an ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure erkannt. Beide entwickelten nämlich beim Erhitzen mit dieser Säure bis auf 200° im Gegensatz zu dem α- und γ-Benzyläther keine Spur von Benzyljodid.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, befindet sich die Benzylgruppe in den beiden Substanzen, welche durch die Einwirkung des β-Benzylhydroxylamins auf das Benzil gebildet werden, in directer Bindung mit dem Stickstoffatom, kann also nicht wie aus dem α- und γ-Aether leicht abgespalten werden.

Bemerkt sei noch, dass auch jener Körper vom Schmelzpunkt ca. 175° (vergl. oben), der unter den gleichen Bedingungen entsteht, sich ebenso verhält.

Durch die mitgetheilten Versuche ist der Beweis geführt, dass die beiden Benzilmonoxime eine und dieselbe Oximidogruppe, N = OH, enthalten, und zwar mit derselben Sicherheit, mit welcher die verschiedene Structur der Oximidogruppen, N—OH und $\overset{NH}{O}>$, in den beiden Benzaldoximen erwiesen ist.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

380. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Tetramethylbernsteinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

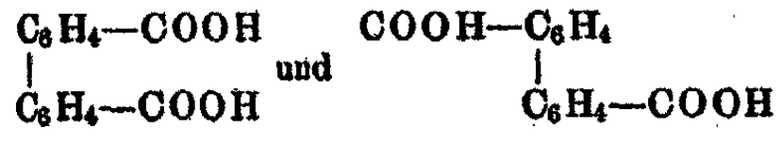
(Eingegangen am 12. Juli.)

Unsere bisherigen stereochemischen Untersuchungen sind sämmtlich an Hydroxylaminderivaten ausgeführt, bei welchen abnorme Isomerien schon vielfach beobachtet worden sind. Da in Folge dieses Umstandes die von uns gezogenen Schlüsse nicht in gleichem Maasse für sicher gestellt gehalten werden, als wenn sie aus Versuchen mit Körpern anderer Gruppen abgeleitet wären, so haben wir seit langem

unser Augenmerk darauf gerichtet, ähnliche stereochemische Isomerien, wie die von uns in der Benzilreihe beobachteten, bei stickstoffreien Verbindungen aufzusuchen.

Es liegen auch bereits einige Beobachtungen vor, welche für das Vorhandensein derartiger Isomeriefälle sprechen.

Schon vor zwei Jahren erörterte Graebe[1]) die Frage, ob die beiden Formeln, welche man der *o*-Diphensäure beilegen kann:



identisch oder verschieden seien. Die von Graebe theoretisch nicht näher erörterte Fragestellung ist nach unserer Ansicht so zu fassen: sind die beiden, durch nur eine Valenz mit einander verbundenen Benzolreste frei drehbar gegen einander, oder sind sie es nicht. Im ersteren Falle kann es nur eine, im letzteren Falle mehrere Ortho-Diphensäuren geben. Nach dem bis jetzt vorliegenden Materiale muss die Frage im ersten Sinne beantwortet werden; aber Graebe hat inzwischen an einigen Abkömmlingen des Benzils sehr interessante Isomeriefälle beobachtet, welche sich nach den bisher herrschenden Ansichten nicht erklären lassen.

Derselbe[2]) bemerkte nämlich, dass die Benzilorthocarbonsäure, $C_6H_5—CO—CO—C_6H_4—COOH$ in zwei verschiedenen Modificationen auftritt, einer blendendweissen und einer schwefelgelben, von denen die erstere durch Erwärmen auf 115—125° in die letztere umgewandelt wird. Aehnliche Erscheinungen treten nach demselben Forscher[3]) auch bei den Derivaten der Benzilorthodicarbonsäure, der Diphtalylsäure, $COOH—C_6H_4—CO—CO—C_6H_4—COOH$, auf. Die freie Säure, sowie der Methylester, welchen man aus der Säure mit Methylalkohol und Salzsäure darstellen kann, sind nämlich farblos. Lässt man dagegen auf das Silbersalz der Säure Jodmethyl einwirken, so erhält man eine isomere gelbe Verbindung, welche einen anderen Schmelzpunkt besitzt als die ungefärbte. Durch Erhitzen mit Methylalkohol auf 200° wird der farblose Ester zum Theil in den gefärbten übergeführt.

Man könnte — wie auch Graebe hervorhebt — hierbei an die Isomerieverhältnisse der Benziloxime denken, und die Verschiedenheit der beiden Säuren auf eine analoge stereochemische Isomerie derselben

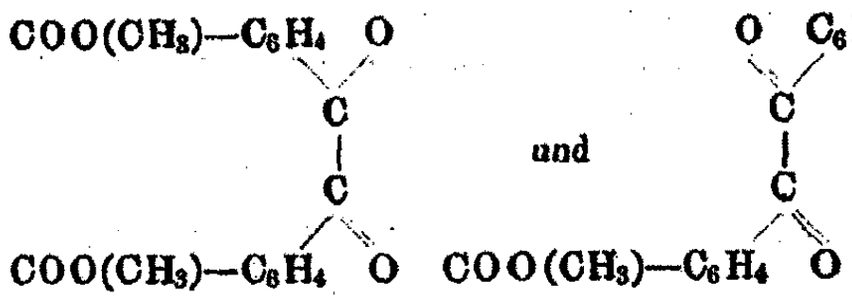
---

[1]) Diese Berichte XX, 848.

[2]) Graebe und Juillard, diese Berichte XXI, 2003.

[3]) Graebe und Juillard, Ann. Chem. Pharm. 242, 248.

zurückführen. Die beiden Methyläther der Benzilorthodicarbonsäure z. B. würden dann ihren Ausdruck finden in den Formeln:



Diese von Graebe festgestellten Thatsachen verdienen höchste Beachtung, und wir erwarten mit Spannung seine weiteren Untersuchungen über den Gegenstand, von welchen völlige Klarheit über diese interessanten Verhältnisse zu erhoffen ist.

Auch in der Fettreihe giebt es eigenartige, hierher gehörige Isomeriefälle.

In erster Linie erscheint hier das Studium der Tetramethylbernsteinsäure interessant, welche nach Hell [1]) in zwei isomeren Modificationen besteht, während nach Le Bel — van't Hoff — Wislicenus für eine solche Säure nur eine einzige Form möglich erscheint. Auf die Wichtigkeit des Studiums dieser Säure hat jüngst auch Bischoff [2]) hingewiesen.

Bezüglich der Existenz isomerer Tetramethylbernsteinsäuren liegt bisher nur ein Referat von wenigen Zeilen vor über einen Vortrag, welchen Hell vor 12 Jahren auf der Naturforscher-Versammlung zu München gehalten hat.

Nach Hell entsteht bei der Einwirkung von fein vertheiltem Silber auf α-Bromisobuttersäureäthylester neben grossen Mengen von Nebenproducten ein Gemisch zweier isomerer Tetramethylbernsteinsäureester, welche sich mit ungleicher Leichtigkeit verseifen lassen. Aus dem leichter verseifbaren Ester wurde von Hell eine Säure erhalten, welche bei 95° schmilzt und sich mit Wasserdämpfen nicht verflüchtigt. Der andere Ester dagegen lieferte ihm eine Säure, welche bei 146°.5 schmilzt, sich mit Wasserdämpfen vollkommen überdestilliren lässt, und ein öliges Anhydrid bildet.

Ueber die Structur dieser beiden Säuren, ihr Moleculargewicht und chemisches Verhalten ist bisher gar nichts bekannt.

Wir haben eine eingehende Untersuchung dieser Säuren in Angriff genommen und dieselben zu diesem Zwecke in grossem Maassstabe darzustellen begonnen.

Wir erhielten in Uebereinstimmung mit den Angaben Hell's bei der Einwirkung metallischen Silbers auf α-Bromisobuttersäureäthyl-

---

[1]) Diese Berichte X, 2229.

[2]) Diese Berichte XXI, 2108.

ester zwei Säuren, von denen die eine mit Wasserdampf leicht flüchtig ist, die andere aber nicht, und welche beide die Zusammensetzung einer Tetramethylbernsteinsäure besitzen.

I. 0.1903 g α-Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3870 g Kohlensäure und 0.1432 g Wasser.

II. 0.1661 g α-Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3381 g Kohlensäure und 0.1232 g Wasser.

III. 0.2113 g β-Säure gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4279 g Kohlensäure und 0.1552 g Wasser.

	Berechnet für $C_8H_{14}O_4$	Gefunden α-Säure I.	α-Säure II.	β-Säure III.
C	55.17	55.46	55.50	55.24 pCt.
H	8.05	8.36	8.24	8.16 »

Die Analysen schliessen die Annahme, dass eine der beiden Säuren eine ungesättigte, wasserstoffärmere Verbindung sei, völlig aus.

Den Schmelzpunkt der mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Säure, welche wir als β-Säure bezeichnen wollen, fanden wir übereinstimmend mit der Angabe von Hell bei 95°. Bei der anderen, der α-Säure, haben wir jedoch bei Präparaten verschiedener Darstellungen regelmässig einen bedeutend höheren Schmelzpunkt, nämlich etwa 190° beobachtet; eine Säure vom Schmelzpunkt 146°.5 haben wir niemals erhalten. Diese Verschiedenheit der Beobachtungen findet wahrscheinlich in Folgendem ihre Erklärung. Jener von Hell angegebene Schmelzpunkt bezieht sich vermuthlich auf das Product, welches man direct bei der Destillation mit Wasserdampf erhält. Dieses Product, eine weisse, krystallinische Masse, schmilzt nach unseren Beobachtungen bei etwa 150°, ist jedoch nicht die Säure selbst, sondern, wie aus der Unlöslichkeit in kalten Alkalien hervorgeht, wahrscheinlich ein Anhydrid. Erwärmt man diese Verbindung mit Alkali, so löst sie sich allmählich auf, und aus dieser Lösung wird nunmehr durch Mineralsäuren die Säure vom Schmelzpunkt 190° abgeschieden.

Von den Eigenschaften der beiden Säuren sei hier noch erwähnt, dass die hochschmelzende α-Säure bedeutend schwerer löslich in Wasser ist als die β-Verbindung. Erhitzt man die α-Säure für sich oder mit Wasserdampf, so tritt ein starker Geruch auf, der dem des Kamphers auffallend gleicht. Mit Acetylchlorid erwärmt liefern beide Säuren krystallisirte Producte, welche sich in kalter Soda nicht lösen, vermuthlich also Anhydride der Säuren darstellen. Kocht man diese Substanzen einen Augenblick mit Soda auf, so gehen sie in Lösung; durch Chlorwasserstoff werden die ursprünglichen Säuren wieder ausgefällt. Das aus der α-Säure erhaltene Product ist durch seine ausserordentliche Flüchtigkeit ausgezeichnet; schon bei gewöhnlicher Temperatur verflüchtigt sich der Körper allmählich, rasch auf dem Wasser-

bade. Auch dieser Körper besitzt einen ausgesprochenen Kampher-geruch, und wahrscheinlich beruht das Auftreten dieses Geruches beim Erhitzen der Säure auf der Bildung des Anhydrids, da der Säure bei gewöhnlicher Temperatur dieser Geruch nicht eigen ist.

Ob dieses Product mit dem oben erwähnten, wie zu vermuthen, identisch ist, muss durch die weitere Untersuchung festgestellt werden.

Die mitgetheilten Eigenschaften lassen erkennen, dass die hochschmelzende Säure gänzlich verschieden ist von der isomeren Para-*s*-Diäthylbernsteinsäure, welche bei derselben Temperatur schmilzt[1]), denn letztere ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig[2]) und liefert mit Acetylchlorid ein öliges Anhydrid.

Auf unsere Bitte hat Hr. Prof. Ostwald die elektrische Leitfähigkeit beider Säuren, sowie ihrer Natriumsalze, bestimmen lassen, wofür wir demselben, sowie Hrn. Bethmann, der die Bestimmungen auszuführen die Güte gehabt hat, zu bestem Danke verpflichtet sind. Die Messungen ergaben, dass die freien Säuren einen sehr bemerkenswerthen Unterschied in ihrer Leitfähigkeit zeigen; jedoch geht aus dem Verhalten ihrer Natriumsalze hervor, dass beide Säuren echte Dicarbonsäuren sind.

Wir hoffen durch eine eingehende Untersuchung dieser interessanten Säuren entscheiden zu können, ob dieselben von gleicher oder verschiedener chemischer Structur sind, und welche Constitution für dieselben angenommen werden muss.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

---

381. W. Lash Miller: Ueber freie Dioxyweinsäure.

(Eingegangen am 25. Juli.)

Die Dioxyweinsäure, COOH.CO.CO.COOH, welche durch Kekulé's Untersuchung, sowie durch die von ihr derivirenden Farbstoffe, die Tartrazine, ein erhöhtes Interesse gewonnen hat, ist bisher nur in Gestalt von Salzen oder in Lösung bekannt. Bei Gelegenheit einer Untersuchung über diese Säure machten die Hrn. K. Auwers und Victor Meyer die Beobachtung, dass sich auch die freie Säure

---

[1]) Bischoff und Hjelt, diese Berichte XXI, 2098.
[2]) Hell und Mühlhäuser, diese Berichte XIII, 1479.

und zwar krystallisirt, erhalten lässt, wenn man das fein gepulverte Natronsalz derselben unter sehr sorgfältig getrocknetem Aether mit wenig trockenem Salzsäuregas vorsichtig zersetzt. Auf Wunsch des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich die Zusammensetzung der Säure festgestellt.

Bei der Isolirung derselben ist Vorsicht — Vermeidung eines Ueberschusses von Salzsäure, gänzlicher Ausschluss der Feuchtigkeit — nothwendig. Der Aether, über Schwefelsäure verdunstet, hinterlässt einen Syrup, welcher allmählich zu weissen Krystallen erstarrt. Dieselben haben die Zusammensetzung:

$$COOH.C(OH)_2.C(OH)_2.COOH,$$

wie folgende Analyse beweist:

0.2060 g Säure gaben 0.1962 g Kohlensäure und 0.0706 g Wasser.

	Berechnet für $C_4H_6O_8$	Gefunden
C	26.37	25.98 pCt.
H	3.30	3.78 »

0.1425 g Säure mit salzsaurem Phenylhydrazin in der Wärme behandelt lieferten 0.2128 g Tartrazin (Schmp. 204° C.) anstatt 0.2552 g.

Die Säure löst sich sehr leicht in Wasser, schmilzt unter Zersetzung 98° C. und giebt mit Soda den weissen Niederschlag des unlöslichen Natriumsalzes, mit salzsaurem Phenylhydrazin erwärmt, das schön orange gefärbte Osazon. Die Darstellung der freien Säure gelingt am besten, wenn man in kleinen Portionen arbeitet, bei Anwendung grösserer Mengen erhält man leicht Syrupe, welche später nicht oder nur noch schwer krystallisiren.

Im Zustande der Reinheit und unter Ausschluss von Feuchtigkeit lässt sich die Säure unzersetzt aufbewahren; ein vor 2 Jahren dargestelltes Präparat zeigt heute noch dieselben Eigenschaften wie unmittelbar nach seiner Darstellung.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

382. S. Gabriel und J. Hausmann: Einwirkung des *o*-Cyanbenzylchlorids auf Natracetessigester.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCXXXVIII.]

(Vorgetragen am 13. Mai von Hrn. Gabriel.)

Das Verhalten des *o*-Cyanbenzylchlorids[1]) gegen Acetessigester und gegen Malonsäureester (vergl. die folgende Abhdlg.) wurde untersucht in der Absicht, zu einer bequemeren Darstellungsweise der Hydrozimmt-*o*-carbonsäure $C_6H_4\begin{cases}C_2H_4CO_2H\\CO_2H\end{cases}$ zu gelangen. Wenn es auch nicht gelungen ist, die genannte Säure selber zu isoliren, so wurden doch u. A. einige ihr nahestehende Verbindungen und Umsetzungsproducte der letzteren gewonnen. Eine kurze Beschreibung der Ergebnisse dieser Untersuchungen ist in der vorliegenden und in der folgenden Notiz enthalten.

Zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol giebt man 13 g Acetessigester und dann 15 g *o*-Cyanbenzylchlorid; durch gelindes Erwärmen und Schütteln der Mischung entsteht zunächst eine klare Lösung, welche sich aber bald unter Abscheidung von Kochsalz zu trüben beginnt. Wird die Mischung nunmehr etwa 1 Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt, so ist die Reaction vollendet, d. h. eine alkalische Reaction in einer mit Wasser verdünnten Probe nicht mehr wahrzunehmen. Man verjagt den Alkohol und versetzt den Rückstand mit Wasser, wobei sich ein allmählich fest werdendes Oel (20 g) abscheidet. Aus der erstarrten Masse (A) werden durch Umkrystallisiren aus einer kleinen Menge heissen Holzgeistes farblose Nadeln und Tafeln erhalten, welche bei 98—99° schmelzen, leicht von den üblichen Lösungsmitteln aufgenommen werden und den Analysen zufolge aus

o-Cyanbenzylessigester (*o*-Cyanhydrozimmtsäureester) $C_6H_4\begin{cases}CN\\CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5\end{cases}$

bestehen:

	Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	70.94	71.01	—	pCt.
H	6.40	6.67	—	»
N	6.90	—	7.48	»

Der Ester löst sich in kalter, concentrirter Salzsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz wieder ausgefällt.

[1]) Gabriel und Otto, diese Berichte XX, 2222.

Neben dem *o*-Cyanbenzylessigester sind geringe Mengen einer zweiten Verbindung in dem rohen Reactionsproduct (A) enthalten, welche man dadurch gewinnen kann, dass man letzteres mit kalter concentrirter Salzsäure übergiesst und verreibt; dabei geht der *o*-Cyanbenzylessigester in Lösung; der unlösliche Antheil lässt sich aus Alkohol in farblosen Prismen vom Schmp. 120° erhalten, löst sich sehr leicht in den üblichen Lösungsmitteln und besteht, wie die Analysen erkennen lassen, aus

Di-*o*-cyanbenzylacetessigester,

$$(CN \cdot C_6H_4 \cdot CH_2)_2 : C \begin{cases} CO \cdot CH_3 \\ CO_2 \cdot C_2H_5 \end{cases}$$

	Ber. für $C_{22}H_{20}N_2O_3$	Gefunden I.	II.	
C	73.33	73.15	—	pCt.
H	5.55	5.81	—	»
N	7.77	—	8.14	»

Verhalten des Cyanbenzylessigesters gegen warme Salzsäure.

Aus seiner Lösung in concentrirter kalter Salzsäure kann man den genannten Ester durch Wasser unverändert wieder ausfällen (s. oben); bleibt die Lösung aber stehen, so zerfällt der Ester allmählich unter Kohlensäureentwicklung und Bildung von Salmiak. Diese Zerlegung wird zweckmässig folgendermaassen vorgenommen. 5 g Ester werden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure in einem Kolben auf dem Wasserbade gelöst und die Lösung bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung (ca. 15 Minuten) gelinde erwärmt; dann stumpft man die Säure fast vollständig ab und destillirt die Flüssigkeit im Dampfstrom. Es geht hierbei ein farbloses, im Kühler erstarrendes Oel über, und aus dem klaren Destillat schiesst beim Erkalten die nämliche Substanz in schönen, rhomboëdrischen Tafeln an.

Der neue Körper schmilzt bei 40°, destillirt bei 243—245°, wird von Lösungsmitteln sehr leicht aufgenommen, riecht eigenthümlich (phtalidartig) und schmeckt bitter. Von kalter concentrirter Salzsäure wird er gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser wieder abgeschieden; auch mit Jodwasserstoffsäure (Sdp. 127°) geht er eine und zwar krystallisirende Verbindung ein, welche ebenfalls schon durch Wasser wieder zerlegt wird.

Die Analyse und Dampfdichtebestimmung (im Methyldiphenylamindampf) des bei 40° schmelzenden Körpers führen zur Formel C_9H_8O; er ist, wie das in der folgenden Abhandlung beschriebene Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin zeigt, ein Keton, also

α-Hydrindon, $C_6H_4 \begin{cases} CH_2 \\ CO \end{cases} CH_2$.

	Ber. für C_9H_9O.	Gefunden[1])
C	81.81	81.86 pCt.
H	6.06	6.40 »
Mol.-Gew.	132	129.4

Die Bildung des Hydrindons aus dem *o*-Cyanbenzylessigester verläuft im Sinne folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{Bmatrix}CH_2\\CN\end{Bmatrix}.CH_2.CO_2C_2H_5 + 2H_2O$$
$$= C_6H_4\begin{Bmatrix}CO\\CH_2\end{Bmatrix}CH_2 + NH_3 + C_2H_6O + CO_2.$$

---

383. J. Hausmann: Einwirkung von *o*-Cyanbenzylchlorid auf Natriummalonester. Untersuchung des *α*-Hydrindons.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium No. DCCXXXIX.)

(Vorgetragen am 13. Mai von Hrn. Gabriel.)

Die nachstehend beschriebenen, auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel angestellten Versuche bilden eine Fortsetzung der in dem vorangehenden Aufsatze mitgetheilten Beobachtungen.

I. o-Cyanbenzylchlorid und Malonsäureester.

Zu einer Lösung von 2.3 g Natrium in 50 ccm absolutem Alkohol werden 16 g Malonsäureäthylester und alsdann 15 g *o*-Cyanbenzylchlorid zugefügt. Die Reaction macht sich durch Abscheidung von Kochsalz bemerkbar und wird durch etwa halbstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade weiter geführt. Beendet ist sie, wenn eine mit Wasser aufgenommene Probe nicht mehr alkalisch reagirt. Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade und übergiesst die rückständige Masse mit Wasser, wodurch sich ein Oel ausscheidet, welches bald fest wird. Die erstarrte Masse enthält noch geringe Mengen eines Oels eingeschlossen, die durch Abpressen leicht entfernt werden können. Das Product ist ein Gemisch der beiden nachstehend beschriebenen Verbindungen, welche man durch concentrirte Salzsäure von einander trennt.

---

[1]) Da die Substanz nur schwierig vollkommen verbrennt, muss die Elementaranalyse mit Bleichromat unter Zusatz von Kaliumbichromat vorgenommen werden.

Di-*o*-cyanbenzylmalonsäureester, $(CN.C_6H_4.CH_2)_2:C:(CO_2C_2H_5)_2$.

Werden 5 g obigen Gemisches mit 10 ccm concentrirter Salzsäure in der Kälte zusammen gerieben, so gehen etwa 4 g in Lösung, während 1 g zurückbleibt. Der ungelöste Theil wird abfiltrirt, mit Wasser mehrmals ausgewaschen und aus Alkohol in glänzenden prismatischen Säulen vom Schmelzpunkt 86° erhalten. Er ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln reichlich löslich.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

Ber. für $C_{23}H_{22}N_2O_4$		Gefunden
C	70.77	70.85 pCt.
H	5.64	6.00 »
N	7.18	7.19 »

Der Di-*o*-cyanbenzylmalonsäureester wird selbst von starken Reactionsmitteln äusserst schwer angegriffen. Zersetzungsproducte desselben sind deshalb vorläufig noch nicht untersucht worden.

o-Cyanbenzylessigester.

Die vorerwähnte Salzsäurelösung wird allmählich mit Wasser versetzt, wodurch sich eine sehr bald krystallinisch erstarrende Emulsion abscheidet. Aus wenig Alkohol mehrmals umkrystallisirt, bildet letztere säulenartige Krystalle vom Schmelzpunkt 98°. Zu demselben Körper gelangt man, wenn man obiges Gemisch so häufig aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt, bis ein vollständig in concentrirter Salzsäure lösliches Product resultirt. Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht und in concentrirter Salzsäure ohne Veränderung löslich, doch tritt Zersetzung ein, wenn man die salzsaure Lösung einige Zeit stehen lässt.

Die Analyse der Verbindung ergab folgende Werthe:

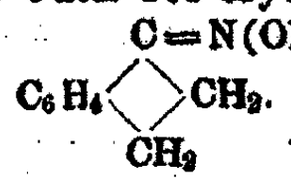
Ber. für $C_{12}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	70.94	71.02 pCt.
H	6.40	6.57 »
N	6.90	7.12 »

Die Substanz ist hiernach identisch mit dem in der vorangehenden Mittheilung beschriebenen *o*-Cyanbenzylessigester.

II. Untersuchung des α-Hydrindons.

Um den Nachweis zu führen, dass der in der vorangehenden Mittheilung beschriebene, bei der Zersetzung des *o*-Cyanbenzylessigesters erhaltene Körper C_9H_8O in der That Hydrindon, $C_6H_4<\begin{matrix}CO\\CH_2\end{matrix}>CH_2$, d. h. eine ketonartige Verbindung ist, wurde sein Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin geprüft.

1. Das Oxim des Hydrindons,

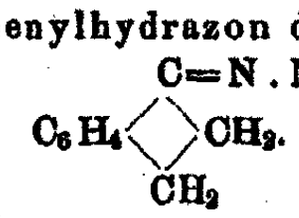


wird erhalten, indem man Hydrindon mit wässrigem salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda am Rückflusskühler auf dem Wasserbade kocht. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim in weissen Flocken aus. Die Reaction geht auch in der Kälte vor sich, wenn man die alkoholisch wässrige Lösung längere Zeit stehen lässt. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in glänzenden, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 146°, ist in Alkali löslich und wird aus dieser Lösung durch Säuren wieder ausgefällt.

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für C_9H_9NO	Gefunden
C	73.47	72.84 pCt.
H	6.12	6.28 »
N	9.52	9.87 »

2. Phenylhydrazon des Hydrindons,



1.3 g Hydrindon werden in einem Schälchen auf dem Wasserbade geschmolzen und hierzu 1.1 g Phenylhydrazin gefügt. Unter Umrühren erwärmt man weiter, wobei die Masse meistens schon auf dem Wasserbade erstarrt. Sollte sie auch beim Abkühlen nicht erstarren, so scheidet sich bei Zusatz von verdünnter Essigsäure das Hydrazon in gelblichen Flocken aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das Hydrazon als weisse Prismen, die sich bei 120° bräunen und wenige Grade höher zu einem braunen Oele zusammensintern. Der Körper wird von den gewöhnlichen Lösungsmitteln in Siedehitze reichlich aufgenommen; bei längerem Liegen an der Luft verwandelt er sich in ein schweres braunes Oel. Auch beim Abdampfen oder Verdunsten der alkoholischen Lösung an der Luft entsteht eine harzige Masse.

Die Analyse ergab folgende Werte:

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$	Gefunden
C	81.08	81.59 pCt.
H	6.30	6.58 »

Verhalten des Hydrindonphenylhydrazons gegen concentrirte Salzsäure. Das Hydrindonphenylhydrazon ist in concentrirter Salzsäure unlöslich. Kocht man es mit dieser Säure,

so schwimmt es anfangs als Oelmasse auf der klaren Flüssigkeit. Nach wenigen Minuten gesteht aber der Kolbeninhalt zu einem gelblich gefärbten Krystallbrei. Man kocht nun nach Zusatz einiger Cubikcentimeter concentrirter Salzsäure noch einige Minuten lang und filtrirt. Im Filtrate konnte auf Zusatz von Kali Ammoniak nachgewiesen werden. Der auf dem Filter verbliebene neue Körper wird in Alkohol oder Benzol gelöst; aus ersterem krystallisirt er in weissen, silberglänzenden, rhombischen Tafeln, aus letzterem in weissen Nadeln. In Aether, Alkohol, Benzol ist er selbst in Siedehitze nur mässig löslich. Auf dem Platinbleche verflüchtigt er sich beim Erhitzen mit nicht starkem aber charakteristischem Geruche. Im Capillarrohre langsam erhitzt, bräunt er sich bei etwa 225° und sintert bei 235° zu einem braunen Oele zusammen.

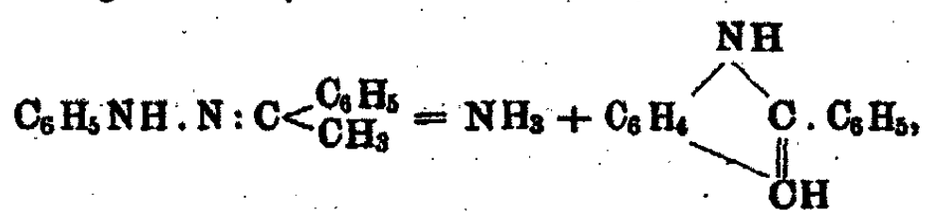
Der neue Körper ist aus Hydrindonphenylhydrazon durch Abspaltung von Ammoniak hervorgegangen:

$$C_9H_8N_2H \cdot C_6H_5 - NH_3 = C_{15}H_{11}N,$$

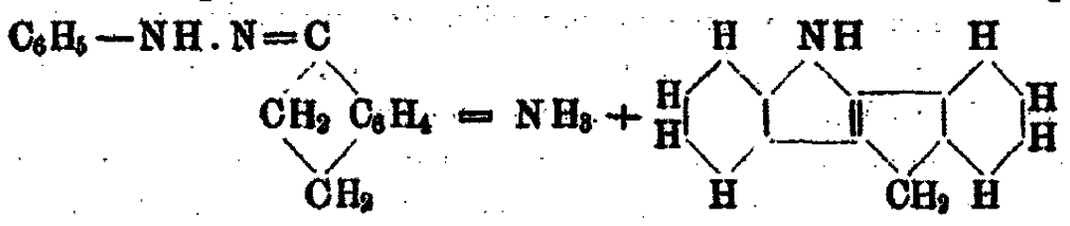
wie die folgenden Analysen erkennen lassen.

	Ber. für $C_{15}H_{11}N$	Gefunden
C	87.80	88.21 pCt.
H	5.36	5.72 »
N	6.83	7.15 »

Unter der Annahme, dass die Ammoniakabspaltung in analoger Weise erfolgt ist, wie bei den zahlreichen von E. Fischer und seinen Schülern ausgeführten Synthesen von Indolen, z. B.



wird die vorliegende Verbindung $C_{15}H_{11}N$ im Sinne der Gleichung



entstanden, d. h. als o-Benzylenindol zu bezeichnen sein.

III. Verhalten des Hydrindons gegen concentrirte Salzsäure.

Eine Beobachtung bei der Darstellung des Hydrindons aus dem o-Cyanbenzylessigester veranlasste mich, Hydrindon mit concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr zu behandeln.

2 g Hydrindon werden mit 10 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohr 3—4 Stunden auf 100° erhitzt. Der Inhalt des Rohres

besteht aus einer dunkelgelb gefärbten Masse, welche manchmal deutlich krystallisirte Structur aufweist. Die ausgewaschene Masse wird getrocknet und aus siedendem Cumol (Siedepunkt 170—180°) oder aus Nitrobenzol umkrystallisirt. Man erhält schöne gelbliche Nädelchen. Bemerkt zu werden verdient, dass die gelbe Färbung bei gleicher Art der Darstellung in den verschiedensten Schattirungen vom schönsten Goldgelb bis zum mattesten Hellgelb auftritt, welche anscheinend auf geringe Menge eines der neuen Verbindung äusserst fest anhaftenden Farbstoffes zurückzuführen sind.

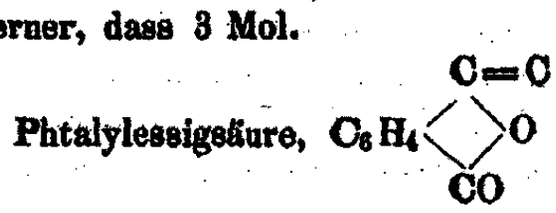
Die Analyse ergab Werthe, welche genau auf einen Kohlenwasserstoff $(C_9H_6)_x$ stimmen.

	Ber. für C_9H_6	Gefunden
C	94.74	94.99 pCt.
H	5.26	5.44 »

Der Körper ist also durch Wasserabspaltung aus dem Hydrindon hervorgegangen:

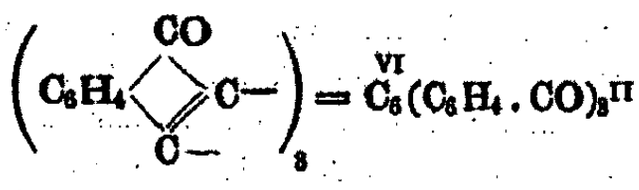
$$C_9H_8O - H_2O = C_9H_6.$$

Die Eigenschaften des Kohlenwasserstoffs, seine fast völlige Unlöslichkeit in siedendem Eisessig, in Alkohol, Aether u. s. w., sein hoher Schmelzpunkt (bis 280° im Capillarrohr erhitzt, schmolz er noch nicht) weisen darauf hin, dass die Molecularformel nicht durch C_9H_6, sondern durch ein Vielfaches desselben zu geben ist. Vergegenwärtigt man sich, dass 3 Moleküle Aceton unter Austritt von 3 Molekülen Wasser zu Trimethylbenzol (Mesitylen) zusammentreten, erwägt man ferner, dass 3 Mol.



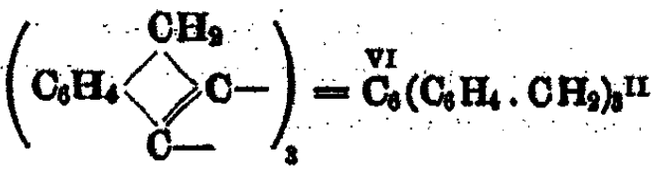
Phtalylessigsäure,

zu



Tri-*o*-benzoylenbenzol[1]), $= {}^{VI}C_6(C_6H_4 . CO)_3{}^{II}$

(unter Austritt von je 3 Molekülen Wasser und Kohlensäure) sich condensiren, so liegt es nahe, die Formel C_9H_6 zu verdreifachen und den neuen Kohlenwasserstoff als



Tri-*o*-benzylenbenzol, $= {}^{VI}C_6(C_6H_4 . CH_2)_3{}^{II}$

aufzufassen.

---

[1]) Gabriel und Michael, diese Berichte XI, 1007.

Um die angenommene Constitution des Kohlenwasserstoffs experimentell festzustellen, versuchte ich denselben zu Tribenzoylenbenzol zu oxydiren. *In siedendem Eisessig suspendirt*, wurde der Kohlenwasserstoff von Chromsäure thatsächlich angegriffen und theilweise in eine citronengelbe, haarfeine Nädelchen bildende Verbindung übergeführt; diese zeigte zwar die Eigenschaften des Tri-*o*-benzoylenbenzols, liess sich aber durch die Analyse nicht identificiren, da eine Reindarstellung angesichts der geringen Mengen sowie der ähnlichen Löslichkeit der beiden Substanzen nicht zu bewerkstelligen war[1]).

IV. Reductionsversuche mit Hydrindon.

1. Jodwasserstoffsäure. 3 g Hydrindon werden mit 20 ccm concentrirter Jodwasserstoffsäure und 1½ g rothen Phosphors 4 bis 5 Stunden lang bis 230° erhitzt, der Rohrinhalt im Kolben mit Alkali übersättigt und dann mit Wasserdämpfen behandelt. Es geht ein helles Oel in sehr geringen Mengen über, während im Kolben ein flockiger Körper zurückbleibt, der getrocknet aus Cumol umkrystallisirt die feinen Nadeln des oben genannten Kohlenwasserstoffs, $(C_9H_6)_x$, giebt, wie durch die Analyse bestätigt wurde. Hiernach wirkt also die Jodwasserstoffsäure im Wesentlichen wasserentziehend auf Hydrindon ein. Die Menge des öligen Nebenproductes ist so gering, dass sie selbst nach Verarbeitung einer grösseren Quantität Hydrindon noch nicht zur Siedepunktsbestimmung ausreichte. Immerhin ergab sich bei der zu diesem Zwecke ausgeführten Destillation, dass, wenn überhaupt eine Verbindung sich aus dem Oele wird isoliren lassen, der Siedepunkt derselben nicht unter 300° liegen dürfte. Das Oel hat einen charakteristischen Geruch, schwimmt auf Wasser und giebt, mit einem Tropfen Brom zusammengebracht, eine lebhafte Reaction, aber kein krystallisirtes Bromproduct.

2. Zinkstaubdestillation. Es wurden 2 g Hydrindon zu diesem Versuche angewandt. In der Vorlage sammelten sich wenige Tropfen Oel. In dem kühleren Theile der mit Zinkstaub gefüllten Rohre hatten sich in beträchtlicher Menge die gelben feinen Nadeln des Kohlenwasserstoffs $(C_9H_6)_x$ angesetzt, sodass also auch in diesem Falle vorzugsweise Wasserabspaltung stattgefunden hat.

Nachdem bei den vorerwähnten Reductionsversuchen stets eine Wasserabspaltung statt einer Reduction stattgefunden, wurde versucht, das Sauerstoffatom des Hydrindons vermittelst Phosphorpentachlorid zu eliminiren und alsdann das entstandene Chlorproduct reducirenden Agentien zu unterwerfen.

---

[1]) Das von Liebermann und Bergami (diese Berichte XXII, 782) dargestellte Truxen, $(C_9H_6)_n$, zeigt nach der Beschreibung die grösste Aehnlichkeit mit dem oben erwähnten isomeren Kohlenwasserstoff aus α-Hydrindon.

V. Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Hydrindon.

2 g destillirtes Hydrindon werden in einem Kölbchen geschmolzen und 6.4 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid zugegeben. Es tritt sofort heftige Reaction ein, die man durch Kühlung ermässigt. Wenn eine sichtbare Reaction nicht mehr stattfindet, verjagt man über einer Flamme das entstandene Phosphoroxychlorid. Die anfangs trübgelbe Flüssigkeit wird nach einiger Zeit schön roth und durchsichtig. Fährt man mit dem vorsichtigen Erhitzen fort, so kommt schliesslich ein Punkt, an welchem die Flüssigkeit, auch wenn man die Flamme entfernt, lebhaft weiter kocht. Die Reaction scheint demnach in zwei Phasen vor sich zu gehen. Man giesst, wenn das Kochen aufgehört und beim weiteren Erhitzen nicht wieder beginnt, die braunschwarze Flüssigkeit in wenig Wasser. Mit Wasserdampf lässt sich alsdann ein Oel abtreiben, welches in der Vorlage durch Abkühlen zum Erstarren zu bringen ist. Die erstarrte Masse enthält noch wenig Oel eingeschlossen, von dem sie durch Abpressen befreit wird. Aus Methylalkohol einmal umkrystallisirt, wird der neue Körper in glänzenden Säulen vom Schmelzpunkt 29° erhalten. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist er in Siedehitze reichlich löslich.

Seine Analyse ergab folgende Werthe:

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_9H_8Cl_2$	für $C_9H_6Cl_2$	I.	II.	III.	
C	57.75	58.38	57.38	57.70	57.63	pCt.
H	4.27	3.24	3.48	3.43	3.56	»
Cl	37.97	38.38	38.35	—	—	»

Diese Zahlen ergeben, dass sich nicht ein Dichlorhydrinden, $C_9H_8Cl_2$, sondern ein um 2 Wasserstoffatome ärmeres Product, d. i. Dichlorinden, gebildet hat.

Die Versuche, das Dichlorinden mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor durch mehrstündiges Erhitzen auf 180—200° zu reduciren, ergaben neben sehr geringen Mengen Oel wiederum den Kohlenwasserstoff $(C_9H_6)_x$ und eine völlig unlösliche Materie. Ebenso erfolglos blieben die Reductionsversuche mit Natriumamalgam.

VI. Brom und Hydrindon.

1.3 g Hydrindon werden in Chloroform gelöst; zu der siedenden Lösung lässt man allmählich eine Lösung von 3.2 g Brom in Chloroform fliessen. Das Brom wird augenblicklich entfärbt, während Bromwasserstoffsäure entweicht. Nach dem Verdunsten des Chloroforms gewinnt man das Reactionsproduct durch Umkrystallisiren aus Alkohol in weissen Prismen vom Schmelzpunkt 133—134°. Es ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln beim Erwärmen reichlich löslich und

besteht, wie die folgenden Analysen erkennen lassen, aus Dibromhydrindon.

	Ber. für $C_9H_6Br_2O$	Gefunden
C	37.24	37.89 pCt.
H	2.07	2.31 »
Br	55.17	55.12 »

384. Gerhard Krüss und F. W. Schmidt: Untersuchung über Kobalt und Nickel. — (Notiz.)

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

(Eingegangen am 6. August.)

Eine Untersuchung über Kobalt und Nickel, die uns seit drei Jahren beschäftigt, hatte zu Anfang dieses Jahres zu dem Ergebniss geführt[1]), aus bisher für rein gehaltenem Nickeloxyd ein neues Oxyd zu isoliren, welches unbekannte Eigenschaften besass. Wir haben diese Untersuchung fortgeführt und möchten, wenn auch die Versuche bei Weitem noch nicht abgeschlossen sind, über den Fortgang derselben doch eine Notiz bringen, da von verschiedener Seite durch Fachgenossen Anfragen an uns über den Stand der Untersuchung eingelaufen sind.

Zunächst versuchten wir, die Aequivalente der beiden Oxyde, in welche Nickeloxyd zerlegt worden, zu bestimmen. Um möglichst genaue Werthe zu erhalten, wurde das zu den Aequivalentbestimmungen zu benutzende Material einer sehr genauen Prüfung auf Verunreinigungen durch bekannte Körper unterzogen; es zeigte sich, dass, trotzdem das Nickel nach den besten Methoden auf das Sorgfältigste gereinigt war, in demselben noch wenn auch geringe Beimengungen vor Allem von Eisen, Mangan und Magnesia vorhanden waren. Durch häufige Wiederholung der Reinigungsmethoden wurde schliesslich ein Ausgangsmaterial erhalten, in welchem durch keine Reaction eine bekannte Verunreinigung nachweisbar war.

Dieses Nickel wurde nach den vor einem halben Jahre kurz skizzirten Methoden[2]), sowie vor Allem durch fractionirtes Fällen

[1]) Diese Berichte XXII, 11.

[2]) loc. cit.

von basischen Nickelammoniomarseniten stets in zwei Theile getheilt, von welchen der eine immer ein niedrigeres, der andere stets ein bedeutend höheres Atomgewicht als das bisherige Nickel ($\overset{II}{R}$ nach Cl. Zimmermann = 58.6) aufwies; diese Erscheinung trat auch bei Untersuchung des reinsten Atomgewichtsbestimmungsmateriales von Cl. Zimmermann auf. Die Atomgewichte (für $\overset{II}{R}$) der Antheile mit niederem Gewicht schwankten zwischen 56 und 58, die derjenigen mit höherem Aequivalent zwischen 61 und 100; diese Werthe wurden durch Reduction der betreffenden Oxyde zu Metall mittelst reinen Wasserstoffes erhalten. Um keine Vorsicht unbeachtet zu lassen, wurden schliesslich die nach Bestimmung des Aequivalentes erhaltenen Metalle nochmals einer genauen qualitativen Untersuchung unterzogen. Es bestätigte sich, dass die Metalle mit niederen Atomgewichten keine Verunreinigungen durch bekannte Stoffe enthielten, deren eventuelle Beimengung im Stande gewesen wäre, ein Atomgewicht wie das des Nickels zu erniedrigen, und dass in den aus reinem Nickel gewonnenen Metallen mit den Atomgewichten für $\overset{II}{R} > 61$ keine Beimengungen von bekannten Körpern nachweisbar waren, deren Gegenwart geeignet gewesen wäre, ein Atomgewicht von $\overset{II}{R} = 58.6$ bei der Bestimmung des Verhältnisses von $\overset{II}{R} : O$ zu erhöhen. Somit haben diese Versuche vollauf die früher von uns behauptete Zusammengesetztheit des Nickels bestätigt; analoge Untersuchungen, bei welchen grössere Mengen von reinem Kobalt durch fractionirtes Fällen basischer Salze in eine Reihe von Fractionen zerlegt wurden, sind im Gange.

Die Atomgewichte, welche bis jetzt von uns für die verschiedenen, aus reinem Nickel erhaltenen Metalle gefunden wurden, sind noch keine endgültigen Werthe, da es sich momentan noch nicht übersehen lässt, ob im Nickel ein Gemisch von nur zwei, oder ein solches von mehreren Metallen vorliegt. Zur Zeit nehmen wir demnach auch davon Abstand, die Beziehungen der Atomgewichte der einzelnen Nickelfractionen zum periodischen System näher zu erörtern; wir möchten hieran jedoch die Bitte an die Herren Fachgenossen knüpfen, die weitere Bearbeitung der Kobaltnickelfrage uns noch auf einige Zeit überlassen zu wollen.

Auf die interessanten Erläuterungen, welche Hr. Cl. Winkler vor Kurzem [1]) zu seinen vor zwei und zwanzig Jahren ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen des Kobalts und Nickels gegeben hat, möchten wir erst in einer späteren ausführlichen Mittheilung eingehen,

---

[1]) Diese Berichte XXII, 890.

sowie die Aequivalente der Bestandtheile des Nickels endgültig festgestellt sind. Dieses ist mit ganz beträchtlichen Schwierigkeiten verknüpft, da die analytischen Eigenschaften der von einander zu trennenden Oxyde sich fast in gleicher Weise ähnlich sind, wie diejenigen der seltenen Erden.

---

385. Erich Jäger und Gerhard Krüss: Untersuchung über das Chrom.

[Mitgetheilt von Gerhard Krüss.]

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Eine Untersuchung über das Chrom beschäftigte Hrn. Erich Jäger und den Verfasser, als schwere Krankheit meinen Arbeitsgenossen aus seiner Thätigkeit herausriss und ihn frühzeitig seine irdische Laufbahn vollenden liess. Wenn auch das Ziel, das wir uns in gemeinsamer Arbeit gesteckt, noch nicht erreicht ist, so möchte ich in den folgenden Zeilen doch über die bis jetzt erhaltenen Resultate berichten, da dieselben vielleicht Einiges zur Kenntniss der Chromverbindungen, sowie derjenigen des metallischen Chroms beizutragen geeignet sind.

Schon wiederholt ist das Studium der Elemente der Chromgruppe im letzten Jahrzent Gegenstand ausführlicher Arbeiten im hiesigen Laboratorium gewesen, nachdem Cl. Zimmermann[1]) durch seine bedeutenden Untersuchungen über das Uran den Impuls hinzu gegeben. Auffallend erschien es nun, dass über das Element dieser Gruppe, dessen Verbindungen am leichtesten zugängiich sind, dass über das Chrom unsere Kenntnisse zum Theil noch so mangelhafte sind. Reines Molybdän, Wolfram oder Uranmetall darzustellen, bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar; dagegen ist keine bequeme Methode bekannt, reines metallisches Chrom, welches frei ist von Oxyd, Kieselsäure und anderen Verunreinigungen, darzustellen. Ueber die Eigenschaften dieses Metalles bestehen demnach die schwankendsten Angaben; was speciell die specifische Wärme des Chroms anbetrifft, so ist die-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 216, 1.

selbe nie direct bestimmt, sondern nur aus den specifischen Wärmen einiger Chromverbindungen von Kopp [1]) berechnet worden.

Auch das Atomgewicht des Chroms ist nur annähernd bekannt, denn den Resultaten der als zuverlässig anerkannten Arbeiten von Berlin (Cr = 52.54) stehen vor allem die Werthe, welche Kessler, sowie Siewert für das Chrom erhielten, mit einem Mittelwerth von Cr = 52.1 entgegen. Somit weichen die Resultate der zuverlässigsten Chromatomgewichtsbestimmungen von einander um fast ein Procent des Atomgewichtes selbst ab; durch eine Reihe anderer Untersuchungen wurden noch bedeutend abweichendere Werthe für das Atomgewicht des Chroms erhalten.

Dieses veranlasste E. Jäger und mich vor mehr als einem Jahr mit neuen Versuchen zur Atomgewichtsbestimmung des Chroms zu beginnen. Hiermit schon beschäftigt, wies auch Hr. Sydney Lupton auf die Unzulänglichkeit der bis dahin ausgeführten Aequivalentbestimmungen des Chroms hin [2]) und theilte einige Versuche mit, die als Vorarbeiten zur Atomgewichtsbestimmung dieses Elementes ausgeführt wurden. Wir nahmen damals von einer Veröffentlichung der bis dahin erhaltenen Resultate, die denen der Lupton'schen Versuche ähnlich, jedoch nicht in allen Dingen identisch waren, Abstand, da gerade bei derartigen Arbeiten durch vorläufige Mittheilungen wenig genützt ist, andererseits die erneute Bestimmung eines derartig schwankenden Atomgewichtes, wie es bisher dem Chrom zukam, von verschiedener Seite sehr erwünscht erschien. Eine möglichst exacte Kenntniss der Atomgewichte ist ja Hauptbedingung zum richtigen Erkennen der wahren Beziehungen zwischen dem Gewicht und den anderen Eigenschaften der Grundstoffe.

Zunächst wurde eine experimentelle Umschau unter den Chromverbindungen gehalten, da es zur genauen Aequivalentermittelung eines Elementes dienlich ist, mit seinen Verbindungen möglichst genau vertraut zu sein. Es wurden die Chromate, wie Polychromate des Kaliums, Ammoniums und des Silbers und im Anschluss hieran die schön krystallisirenden, noch wenig untersuchten Doppelsalze des Quecksilberchlorides mit den genannten Chromaten einem eingehenderen Studium unterworfen. Die hierbei erhaltenen Resultate, sowie die Bestimmungen der specifischen Wärme des metallischen Chroms seien im Folgenden mitgetheilt.

---

[1]) ibidem 3. Suppl. 1864.

[2]) Chem. Soc. 56, 81; siehe auch die inzwischen erschienene Arbeit von S. G. Rawson über das Chrom, Vortrag in d. Chem. Soc., 21. Febr. 1889.

I. Chromate des Ammoniums.

Da die Ammoniumchromate beim Glühen reines Chromoxyd hinterlassen[1]), so schien es durch diese Operation, möglich, in gut krystallisirenden Verbindungen des Chroms das Aequivalent dieses Metalles auf einfachem Wege zu bestimmen. Bekannt sind das Mono- und Dichromat des Ammoniums, ferner wurde ein trichromsaures Ammonium beschrieben und es soll nach den Untersuchungen von Wyrouboff, beziehungsweise C. Rammelsberg auch tetra-, sowie hexachromsaures Ammoniak existiren. Die Eigenschaften dieser Verbindungen wurden eingehender untersucht und es sind eine Anzahl Angaben früherer Arbeiten nicht als zutreffend zu bezeichnen, sowie im Besonderen die Polychromate des Ammoniums nach unten mitgetheilter Methode leichter als bisher darstellbar.

Ammoniummonochromat. Bei oft wiederholter Darstellung von monochromsaurem Ammonium, nach verschiedenen Methoden wurde stets ein einheitliches Salz von der Zusammensetzung $(NH_4)_2CrO_4$ erhalten, und es konnte in keinem Falle, auch bei Gegenwart eines bedeutenden Ammoniaküberschusses, die Entstehung eines mehr Ammoniak als das Ammoniummonochromat enthaltenden Salzes constatirt werden.

Es ist dieses bemerkenswerth, da von J. Pohl[2]) ein Chromat von der Formel $5(NH_4)_2O, 4CrO_3$ beschrieben ist. Jener Autor konnte diese Verbindung nur einmal und nie wieder erhalten; auch stützt sich die von J. Pohl angegebene Formel nur auf eine Chrombestimmung. Auffallend ist, dass dieses basische Ammoniummonochromat nach Pohl an der Luft nicht verwittert, während sonst die Erfahrung gemacht wurde, dass schon das Monochromat sehr leicht Ammoniak verliert.

Wir konnten die Existenz einer derartigen basischen Chromammoniakverbindung, wie sie Pohl erhalten hat, also nicht bestätigen und möchten dieses hervorheben, zumal die von Schabus[3]) gemessenen Formen der Pohl'schen Verbindung durch C. F. Rammelsberg[4]) als Krystallform des Ammoniummonochromates angesprochen werden, denn Rammelsberg hielt die Formel $5(NH_4)_2O.4CrO_3$ für unmöglich.

Ammoniummonochromat konnte die von J. Pohl erhaltene Verbindung jedoch nicht nur aus chemischen, sondern wohl auch aus

---

[1]) Aus Kaliumchromaten erhält man nach Reduction derselben und Fällen des Hydroxydes stets ein Chromoxyd, welches minimale Mengen von Kalium enthält.

[2]) Wien. Akad. Berichte 6, 592; J. B. 1851, 352.

[3]) Bestimmung der Krystallgest. 1855, 110.

[4]) Krystall. phys. Chemie, 588.

krystallographischen Gründen nicht sein, denn die von Schabus gemessenen Winkel stimmen nicht mit den von Wyrouboff, bezw. unten mitgetheilten Formen des Ammoniummonochromates überein.

Das normale Ammoniumchromat — $(NH_4)_2CrO_4$ — ist nach den zu seiner Darstellung angegebenen Methoden nicht rein darstellbar. Als beste Methode ist stets bezeichnet, wässrige Chromsäure mit überschüssigem Ammoniak zu verdunsten. Das Monochromat verliert nun beim Eindunsten seiner Lösungen an und für sich schon Ammoniak, so dass eine Ammoniummonochromatlösung noch überschüssiges Ammoniak zu enthalten scheint, selbst wenn dieselbe schon im Zersetzungsprocess begriffen ist und theilweise Dichromat enthält. Durch Verdunsten von Chromsäure mit Ammoniak und krystallisiren der concentrirten Lösung erhält man daher stets Gemische von Mono- und Dichromat.

Auch als wir zur Vorsicht die Chromsäure mit überschüssigem Ammoniak bei nur 50 bis 60° eindampften, erhielten wir röthlich gelbe Krystalle, welche nach dem Absaugen und Trocknen auf dem Thontheller analysirt wurden. Dieselben hinterliessen beim Glühen 59.19 pCt. Chromoxyd, während chromsaures Ammoniak 50.15 pCt. und dichromsaures Ammonium 60.46 pCt. Chromoxyd, bezogen auf die Menge des eingewogenen Salzes, hätten hinterlassen müssen; auch bei langsamem Verdunsten ammoniakalischer Chromsäurelösungen selbst bei Zimmertemperatur erhält man Gemische von Mono- und Dichromat. Reines Ammoniummonochromat kann wohl nur auf folgende Weise erhalten werden.

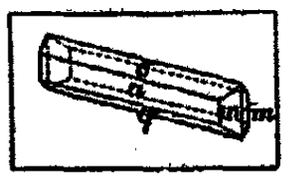
Reine, schwefelsäurefreie Chromsäure wurde mit concentrirtem Ammoniak vom specifischen Gewicht 0.90 übergossen und so viel Ammoniak hinzugefügt, bis sich beim gelinden Erwärmen das aus der Chromsäure gebildete feste Chromat wieder löste. Die Lösung, in eine Kältemischung gestellt, setzte nach einiger Zeit schöne goldgelbe Nadeln ab, die nach dem Absaugen und 24stündigem Trocknen über Schwefelsäure nicht mehr nach Ammoniak rochen und sich bei der Analyse als vollständig reines Ammoniummonochromat erwiesen. Zwei gesondert dargestellte Producte zeigten folgende Zusammensetzung:

	In 100 Theilen wurden gefunden		für $(NH_4)_2CrO_4$
	I.	II.	berechnete Procente
NH_4	—	23.56	23.64 pCt.
Cr	34.17	34.38	34.44 »
O	—	—	41.92 »

Das Ammoniummonochromat krystallisirt in schönen, langen goldgelben Nadeln, die leicht in einer Grösse von 5—10 Centimeter Länge erhalten werden können. Die Krystallformen dieses Salzes wurden

von Hrn. Dr. W. Muthmann, ebenso wie diejenigen der unten beschriebenen Verbindungen im mineralogischen Institute des Hrn. Prof. Dr. P. Groth gemessen, und ich verdanke demselben hierüber folgende Mittheilung:

Chromsaures Ammonium $(NH_4)_2CrO_4$.



Krystallsystem: Monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.9603 : 1 : 2.4452$

$\beta = 64^0\,47'$.

An den zuerst erhaltenen Krystallen der reinen Substanz wurden folgende Formen beobachtet:

$$a = (100)\,\infty\breve{P}\,\infty,\ o = (001)\,0\,P,\ q = (\bar{1}01) + \breve{P}\,\infty$$

und $m = (110)\,\infty P$. Die Krystalle waren sämmtlich nach der Symmetrieaxe verlängert und gaben am Goniometer scharfe, einheitliche Bilder. Bemerkt muss werden, dass die Prismenflächen m oft ungleich stark entwickelt waren.

	Gemessen	Berechnet
$(100):(110)$	*60° 35′	—
$(100):(001)$	*64° 47′	—
$(\bar{1}00):(\bar{1}01)$	*47° 46′	—
$(110):(001)$	77° 55′	77° 55′
$(\bar{1}10):(\bar{1}01)$	70° 41′	70° 43′

Farbe gelb. Die optische Axenebene ist der Symmetrieebene parallel. Durch $(\bar{1}01)$ tritt eine optische Axe fast senkrecht aus, während man durch (001) beide am Rande des Gesichtsfeldes bemerkt. Wyrouboff (Bull. de la soc. miner. de la France 1879, 2, p. 174) erhielt Krystalle von chromsaurem Ammoniak, die ganz andere Formen zeigten, als die oben beschriebenen; derselbe beschreibt die Substanz als rhombisch und isomorph mit Natriumsulfat. Die zweite mir übergebene Probe, welche nach der Methode von Wyrouboff, dargestellt war und etwas Schwefelsäure enthielt, erwies sich jedoch als vollkommen identisch mit den beschriebenen Krystallen. Die Flächen waren bei letzterem Product allerdings bei weitem nicht so gut ausgebildet, als bei der ganz reinen Substanz; auch waren die Krystalle formenreicher, indem ausser den angeführten Flächen noch das Prisma $n = (310)\,\infty\breve{P}3$ und eine abgeleitete Pyramide $o = (\bar{1}12) + \frac{1}{2}P$ beobachtet wurden.

Die Messung dieses letzteren Productes ergab folgendes Resultat:

	Product II	aus Prod. I berechnet
(100) : (110)	60° 32′	60° 35′
(100) : (001)	65° 1′	64° 49′
($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$01)	47° 46′	47° 46′
($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01)	69° 56′	70° 48′
(100) : (310)	30° 31′	30° 35′
($\bar{1}$01) : ($\bar{1}$12)	56° 4′	56° 11′
(001) : ($\bar{1}$12)	—	59° 24′

An der Identität der beiden Krystallisationen ist also nicht zu zweifeln; welchen Grund die Verschiedenheit meiner Resultate von denen Wyrouboff's hat, lässt sich vorläufig nicht entscheiden; vielleicht liegt ein Fall von Dimorphie vor, was nicht unwahrscheinlich ist, da auch das Kaliumchromat nach den Beobachtungen von Sénarmont in zwei physikalisch verschiedenen Modificationen erhalten werden kann.«

Das specifische Gewicht des Ammoniumchromates wurde in wasserfreiem Benzol nach Auspumpen aller Luft bei 11° gleich 1.886 gefunden. Was im Uebrigen die Eigenschaften des reinen Monochromates anbetrifft, so sind dieselben zum Theil andere, als sie bisher diesem Salze zugeschrieben wurden. Nach Vauquelin [1]), Richter [2]) und Moser [3]) lässt die Lösung des Ammoniumchromates bei wiederholtem Abdampfen braunes Chromoxyd fallen. Dieses braune Chromoxyd kann wohl nur aus Dichromatlösung erhalten werden und ferner ist zu bemerken, dass das normale Salz nicht ohne Zersetzung eindampfbar ist. Nach 2—3maligem Abdampfen mit Wasser ist die Hälfte des Ammoniaks entwichen und man hat Ammoniumdichromat vor sich, welches bei fernerem Verdunsten seiner Lösung eventuell geringe Mengen des braunen Chromoxydes fallen lässt.

Das Ammoniumchromat ist als luftbeständiges Salz beschrieben worden, weshalb Versuche, dasselbe zu Atomgewichtsbestimmungen zu verwenden, Erfolg versprachen. Die Untersuchung erwies jedoch, dass diese Verbindung keineswegs sehr beständig ist, wohingegen allerdings Mischkrystalle von Ammoniummono- und Dichromat, wie solche früher zum Theil als normales Chromat angesprochen wurden, bedeutend luftbeständiger sind.

---

[1]) Ann. Chim. 25, 91—194; 70, 70.
[2]) Ueber d. N. Gegenstände der Chemie 10, 30 und 11, 37.
[3]) Chemische Abhandlung über das Chrom, Wien 1824.

Das normale Ammoniumchromat wird beim Liegen an der Luft allmählich rothgelber unter theilweiser Bildung von Dichromat, zersetzt sich aber auch in trockener Atmosphäre, sowie bei gelindem Erwärmen, so dass das Salz nicht bei einer höheren Temperatur getrocknet werden kann, ohne Ammoniak zu verlieren. Es ist dieses aus folgenden Versuchen ersichtlich:

Das normale Ammonium-chromat wurde	und hinterliess nach dem Glühen einen Rückstand von Procenten Chromoxyd
14 Tage an der Luft liegen gelassen	55.98
14 Tage über Schwefelsäure . . .	53.19
2 Stunden bei 50—55° getrocknet .	50.59
2 » » 75—80° » .	60.18
2 » » 100—105° » .	60.27

Normales Ammoniumchromat hinterlässt einen Glührückstand von von 50.15 pCt. Chromoxyd und das Dichromat einen solchen von 60.47 pCt.; das Monochromat ist demnach gemäss obigen Versuchen ein unbeständiges Salz, welches leicht Ammoniak verliert und in keinem Falle für gute Atomgewichtsbestimmungen geeignet ist.

Ammoniumdichromat ist ein beständiges Ammoniaksalz, das gut untersucht ist und sich in der That für Atomgewichtsbestimmungen sehr wohl verwenden lässt, worüber in einer späteren Mittheilung berichtet werden soll.

Ammoniumtrichromat. Dieses Salz wurde von M. Siewert [1]) dargestellt durch Lösen von dichromsaurem Ammoniak in Salpetersäure. Wir stellten dieses Salz nach der angegebenen Vorschrift dar und verwandten hierbei eine Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.39, erhielten dann beim Eindampfen zur Krystallisation ein schönes hochroth gefärbtes Salz in kleinen, aber wohl ausgebildeten Krystallen. Um dasselbe von der anhaftenden Salpetersäure zu befreien, wurde es nach dem Trocknen auf dem Thonteller und Abpressen zwei Stunden auf 100° erhitzt und zeigte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente	Für $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ berechnete Procente
NH_4	10.20	10.21 pCt.
Cr	44.62	44.58 »
O	—	45.21 »

Das Salz erwies sich also der angegebenen Formel entsprechend zusammengesetzt, trotzdem konnten mittelst der Ferrosulfatschwefel-

[1]) Zeitschr. f. d. gesammt. Naturwiss. 19, 22.

säurereaction auf Salpetersäure nach Entfernen des Chroms aus der Lösung noch geringe Mengen von Salpetersäure im Trichromat nachgewiesen werden. Die vollständige Entfernung der freien Säure war also trotz häufigem Abpressen und Trocknen bei höherer Temperatur nicht vollständig erreicht worden; hauptsächlich konnten im obigem Chromat geringe Mengen von Salpetersäure wohl deshalb nachgewiesen werden, weil dem, nach Siewert'scher Methode dargestellten Trichromat stets geringe Mengen von Ammoniumnitrat anhaften.

Es ist deshalb zur Darstellung von Ammoniumtrichromat zu empfehlen, einen Theil vom Ammoniak des angewandten Dichromates anstatt an Salpetersäure, direct an Chromsäure zu binden. Man löst Ammoniumdichromat in concentrirter Chromsäurelösung in der Hitze auf, dampft etwas ein und lässt krystallisiren. Das so erhaltene Trichromat wurde durch Abpressen von seiner Mutterlauge und durch Trocknen bei 100° von Wasser befreit. Die Analyse ergab die Zusammensetzung $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$.

	Gefundene Procente	Für $(NH_4)_2Cr_3O_{10}$ berechnete Procente
NH_4	10.29	10.21 pCt.
Cr	44.54	44.58 »
O	—	45.21 »

Diese Darstellungsweise für das Trichromat ist bequemer und führt sicherer zum Ziele, da in diesem Falle nicht eine Verunreinigung des gebildeten Salzes durch Nitrat zu befürchten ist.

Das Ammoniumtrichromat bildet hochrothe, stark glänzende Krystalle, welche bei vorsichtigem Verdunsten ihrer Lösung leicht in einer Grösse von mehreren Centimetern Länge erhalten werden können.

»Trichromsaures Ammonium, aus Chromsäure krystallisirt, wurde gemessen und zeigte Winkel, welche, wenngleich nicht sehr genau, mit den von Wyrouboff nach Siewert'scher Methode dargestellten Krystallen übereinstimmten.«

Das specifische Gewicht dieser Substanz ermittelten wir in möglichst genauer Weise nach Pettersson'scher Methode und fanden für das aus Salpetersäure dargestellte Trichromat bei 10° das specifische Gewicht gleich 2.329 und für ein aus Chromsäure krystallisirtes Präparat bei 13° das Gewicht 2.342.

Das trichromsaure Ammonium wird beim Erwärmen auf 160—170° schwarzbraun, während nach M. Siewert [1]) das Salz schon bei 110 bis 120° diese Farbe annehmen soll. Das Dunkelwerden des Trichromates ist ein Zeichen beginnender Zersetzung, die beim Erwärmen auf 190° unter lebhafter Verpuffung momentan zu Ende geführt wird;

[1]) c.

hierbei entwickeln sich beträchtliche Mengen von Stickdioxyd und es hinterbleibt grünschwarzes Chromoxyd.

Diese Versuche, ebenso wie die im Folgenden erwähnten Zersetzungsversuche anderer Chromate, wurden in der Weise ausgeführt, dass 1—2 g Substanz in einem weiten Reagenzrohr im Schwefelsäurebad langsam erhitzt wurden, so dass die Zersetzungstemperaturen sicher zu beobachten waren [1]).

Wird das Trichromat mit Wasser in Berührung gebracht, so nimmt dasselbe an den benetzten Stellen sofort die gelbrothe Farbe des Ammoniumdichromates an und in Lösung befindet sich freie Chromsäure; somit kann dieses Salz nicht aus Wasser umkrystallisirt werden. Es ist nicht zerfliesslich und eine ziemlich beständige Verbindung, die erst nach langem Liegen an feuchter Luft oberflächlich zum Theil unter Bildung freier Chromsäure zerfällt, wobei die Krystalle des Trichromates ihren schönen Flächenglanz einbüssen und mattschwarz werden.

Ammoniumtetrachromat konnte von M. Siewert bei seinen ausführlichen Arbeiten über die Chromate nicht erhalten werden; auch konnten wir in keinem der grösseren Lehrbücher oder Compendien Angaben über die Existenz dieser Verbindung finden. Interessant ist, dass M. Darmstädter [2]) das Tetrachromat vielleicht schon unter Händen gehabt hat, jedoch in sehr unreinem Zustande. Durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bichromat, erhielt Darmstädter salpeterhaltige Chromate, die derselbe als Nitrobichromate, beziehungsweise als Nitrotrichromat bezeichnete. M. C. Wyrouboff [3]) bezweifelt die Existenz dieser Verbindungen und theilt mit, dass nach dem Auflösen von Dichromat in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.41 aus dieser Lösung Tetrachromat auskrystallisirt. Die von Wyrouboff auf diese Weise dargestellten Producte enthalten nach seinen Analysen im Durchschnitt noch 2 pCt. Salpetersäure und ist zu bemerken, dass wir nach Wyrouboff's Angaben das Ammoniumtetrachromat nicht erhalten konnten. Es wurde nach Vorschrift dichromsaures Ammoniak in Salpetersäure (1.41 spec. Gew.) in der Hitze gelöst und zur Krystallisation gestellt. Nach dem Abpressen und Trocknen bei 100° zeigten die Krystalle bei der Analyse einen Gehalt von 44.62 pCt., so dass kein Zweifel vorhanden, dass auf diesem Wege Ammoniumtrichromat und nicht das Tetrachromat gebildet war,

---

[1]) Sowohl das nach Siewert'scher Methode, als auch das nach dem oben angegebenen Verfahren dargestellte Trichromat zeigten erst bei 150° beginnende Zersetzung und nicht schon bei 110—120°.

[2]) Bull. de la Soc. chim. 15.

[3]) Bull. de la Soc. chim. 35, 162.

denn Ersteres enthält 44.58 pCt. Chrom und die Tetraverbindung sollte 46.28 pCt. Chrom enthalten.

Ammoniumtetrachromat ist nun in der That dennoch existenzfähig und kann auf folgende Weise erhalten werden: Trichromsaures Ammonium löse man in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.39 in der Wärme und lasse langsam erkalten. Es scheidet sich hierbei das Ammoniumtetrachromat in krystallinen Krusten ab, welche aus warzenförmigen Agregaten bestehen. Das Salz wurde sorgfältigst abgepresst und bei 100° getrocknet. Die qualitative Untersuchung zeigte, dass dasselbe fast vollständig frei von Salpetersäure war, denn bei der Ferrosulfatreaction zeigte sich an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeitsschichten nur ein sehr schwacher amethystfarbener Ring, welcher auf nicht mehr quantitativ bestimmbare Mengen von Salpetersäure hindeutete. Es lag demnach kein Nitrochromat vor, wie solches nach M. Darmstädter sich bei Einwirkung von Salpetersäure auf Bichromat bilden soll [1]). Die Analyse zweier gesondert dargestellter Producte zeigte, dass Tetrachromat vorlag, denn es wurden in 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	Für $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$ berechnete Procente
NH_4	7.98	—	7.94 pCt.
Cr	45.99	45.91	46.28 »
O	—	—	45.78 »

Das Ammoniumtetrachromat, von der Formel $(NH_4)_2O . 4CrO_3$ oder $(NH_4)_2Cr_4O_{13}$, ist schwer in einzelnen wohlausgebildeten Krystallen zu erhalten, weshalb wir über die Formen dieser Verbindung bis jetzt leider nicht Näheres mittheilen können. Das Salz ist weniger beständig als die niederen Chromate, indem es an feuchter Luft Wasser anzieht und hierbei oberflächlich in Dichromat und Chromsäure zerfällt. Das Tetrachromat nimmt hierbei die schwarze Farbe von Chromsäure, die einige Zeit an der Luft gelegen hat, an, während es beim Aufbewahren am trockenen Ort beständig ist und seine braunrothe Farbe behält. Eine möglichst trockene Probe von Tetrachromat zeigte bei 10° ein specifisches Gewicht von 2.343. Beim Erhitzen auf 160° wird das Salz schwarz, schmilzt bei 170° und zersetzt sich plötzlich, jedoch ohne stärkere Verpuffung bei 175°. Die Zersetzung findet unter starker Entwickelung von Stickoxyd statt, während viel Chromsäure haltendes, schwarzgraues Chromoxyd als Rückstand hinterbleibt.

Was die Existenz eventuell noch höherer Chromate anbetrifft, so kann ich folgendes mittheilen. Als Ammoniumtrichromat aus sehr

---

[1]) l. c.

starker Salpetersäure umkrystallisirt wurde, erhielten wir sehr zerfliessliche, amorphe Niederschläge, die nach den ausgeführten Analysen wechselnde Zusammensetzung besassen, wohl aber vielleicht Gemische höherer Chromate sind; so ergab ein auf diesem Wege erhaltenes Salz bei der Analyse nach dem Verglühen 72.85 pCt. Chromoxyd, was ungefähr einem Ammoniumchromat von der Formel $(NH_4)_2O \cdot 11CrO_3$ entsprechen würde. Die Analysen der verschiedenen aus Ammoniumtrichromat und stärkster Salpetersäure erhaltenen Producte gaben uns jedoch keinen genügenden Anhalt, um die Existenz eventuell eines Penta-, Hexa- u. s. w. Chromates mit Sicherheit behaupten zu können.

C. Rammelsberg [1]) beschreibt nämlich ein hexachromsaures Ammonium als ein braungelbes stark verwitterndes Salz, welches er beim Verdunsten einer zur Hälfte mit Ammoniak gesättigten Chromsäurelösung erhielt. Dieser Versuch wurde zu wiederholten Malen ausgeführt und stets das gewöhnliche Ammoniumchromat erhalten, wie die sorgfältige Analyse der ausgeschiedenen Salze ergab. Es muss erwähnt werden, dass Rammelsberg nur die Vermuthung aussprach, auf obigem Wege bilde sich Ammoniumhexachromat. Wenn E. Jäger und der Verfasser nun auch nicht zu einem Hexachromat gelangten, so ist der negative Ausfall dieser Versuche doch mitgetheilt, zumal das hexachromsaure Ammonium in Gmelin-Kraut's so vortrefflichem Lehrbuch [2]) Aufnahme gefunden hat.

II. Chromate des Kaliums.

Das Kaliummonochromat und das Dichromat sind nach den verschiedensten Richtungen hin wohl untersuchte Verbindungen, und es scheint vor Allem die bekannte Beständigkeit des Kaliumdichromates sowie die Leichtigkeit, dieses Salz rein darzustellen, zur Verwendung dieser Verbindungen zu Aequivalentbestimmungen des Chroms direct aufzufordern. Will man jedoch das Verhältniss von Kalium zu Chrom gewichtsanalytisch in einem Kaliumchromat bestimmen, so fällt das aus diesen Bestimmungen abgeleitete Aequivalent des Chroms zu hoch aus, denn es ist sehr schwer, Chromoxyd aus Kaliverbindungen vollständig frei von Alkali zu erhalten. Wiederholtes Auflösen von kalihaltigem Chromhydroxyd in Salzsäure und Fällen der Lösung mit Ammoniak, kann allerdings den Gehalt des Chromoxydes an Alkali vermindern, ist jedoch ein Verfahren, das mit der Ausführung zu vieler Operationen verknüpft ist, um für Atomgewichtsbestimmungen geeignet zu sein. Auch die titrimetrische Verwendung des Kaliumdichromates zu diesem Zwecke schien wenig Erfolg auf exact über-

[1]) Poggendorff's Ann. 94, 516.
[2]) Gmelin-Kraut II, 2, 330.

einstimmende Werthe zu verheissen. Allerdings ist diese Verbindung schon früher zur Bestimmung des Chromäquivalentes auf titrimetrischem Wege von Kessler [1]) verwendet worden, mit Recht erhoben jedoch bald darauf M. Siewert [2]) und später K. Kraut [3]) Einsprache gegen die Zuverlässigkeit jener Methode.

Wenn somit eine gut Verwendbarkeit der Kaliumchromate zu Aequivalentbestimmungen auch nicht erkannt werden konnte, so erschien es uns doch von Interesse, die Polychromate des Kaliums in gleicher Weise wie die höheren Ammoniumchromate eingehender zu untersuchen.

Kaliumtrichromat. Dieses Salz ist zuerst von Mitscherlich [4]) erhalten, sowie von Bothe [5]), Siewert [6]) und v. Hauer [7]) untersucht worden. Die zumeist zur Darstellung des Trichromates verwendete Methode besteht darin, dass man Kaliumdichromat mit Salpetersäure behandelt und so einen Theil des Kaliums an Salpetersäure bindet. Nach Bothe löst man Dichromat in Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.21 in der Wärme und lässt krystallisiren. Neben Kaliumtrichromat scheiden sich hierbei beträchtliche Mengen von Salpeter aus, welche Krystalle schwer vollständig vom Trichromat durch Auslesen zu trennen sind. Siewert sucht die Verunreinigung des Chromates durch Salpeter dadurch zu vermeiden, dass er die salpetersaure Auflösung des Dichromates zunächst mit Wasser versetzt, so den in verdünnterer Säure weniger löslichen Salpeter sich ausscheiden lässt, und nachher aus der Mutterlauge nach dem Eindampfen unter neuem Zusatz concentrirter Salpetersäure das Kaliumtrichromat gewinnt. Die Ausführung dieser Methode ist etwas zeitraubend, ausserdem kann man sowohl bei dem Verfahren von Bothe, wie auch bei demjenigen von Siewert Gefahr laufen, dass das gebildete Trichromat entweder mit Salpeter, oder bei Anwendung zu starker Salpetersäure (Siewert giebt kein specifisches Gewicht für die Säure an) mit Kaliumtetrachromat verunreinigt ist. So schwanken auch die — für das aus Trichromat gewonnene Chromoxyd — gefundenen Procentzahlen zwischen 56.49 und 58.45 pCt.

Reines Kaliumtrichromat konnten wir durch Einwirkung von Salpetersäure auf Dichromat jedoch in der Weise erhalten, dass wir Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.19 zur Anwendung brachten.

---

[1]) Poggendorff's Annalen 95, 210.
[2]) l. c.
[3]) Gmelin-Kraut II, 2, 279.
[4]) Lehrb. 4. Aufl., 2, 759.
[5]) Journ. für prakt. Chem. 46, 184; J. B. 1849, 272.
[6]) Zeitschr. f. d. ges. Naturwiss. 19, 15.
[7]) Wien. akad. Berichte 39, 439; J. B. 1860, 161.

Die Concentration der Säure ist so gewählt, dass dieselbe noch stark genug ist, um dem angewandten Dichromat leicht ein Drittheil des Kaliums entziehen zu können, dass sie jedoch zugleich auch so verdünnt ist, dass schnell fast aller Salpeter aus der salpetersauren Dichromatlösung auskrystallisirt, bevor das Kaliumtrichromat sich auszuscheiden beginnt.

Sowie die Ausscheidung des Salpeters beendigt ist, giesst man die Mutterlauge ab und aus derselben krystallisirt das Trichromat in prächtigen, rothen Prismen aus; dieselben liessen auch bei mikroskopischer Untersuchung keine Verunreinigung durch Salpeter mehr erkennen. Das Salz wurde wiederholt abgepresst, bei 100° getrocknet und analysirt.

In 100 Theilen wurden gefunden:

	Gefunden	Für $K_2Cr_3O_{10}$ berechnete Procente
Cr	39.85	39.84 pCt.

Auch noch auf einem anderen Wege wurde das Trichromat erhalten, so durch v. Hauer, welcher Kaliumdichromat in wässeriger Chromsäure löste und die Flüssigkeit über Schwefelsäure verdunsten liess. Wir wiederholten diesen Versuch und erhielten nach wochenlangem Stehen der Chromatlösung geringe Mengen von Trichromat in sehr kleinen Krystallen. Grössere Mengen von reinem Kaliumtrichromat kann man sich schnell in der Weise verschaffen, dass man Dichromat in concentrirter wässeriger Chromsäure in der Hitze löst und krystallisiren lässt; es scheiden sich dann sofort beträchtliche Quantitäten von Trichromat ab. Das Salz wurde sorgfältigst zur Trockne gebracht und analysirt.

	Gefundene Procente			Für $K_2Cr_3O_{10}$ berechnete Procente
	I.	II.	III. [1]	
K	—	19.53	—	19.75 pCt.
Cr	39.69	39.97	39.69	39.84 »
O	—	—	—	40.41 »

In Bezug auf das specifische Gewicht des Kaliumtrichromates sei darauf hingewiesen, das dasselbe früher von Bothe [2]) zu 3.613 und von Schröder [3]) zu 2.676 bis 2.702 bestimmt wurde. Wir bestimmten deshalb das specifische Gewicht dieses Salzes möglichst genau durch Wägen in wasserfreiem Benzol und ermittelten für das aus Salpetersäure erhaltene Trichromat bei 11° den Werth 2.648 und fanden das specifische Gewicht des aus Chromsäure krystallisirten Salzes bei 10° gleich 2.667.

---

[1]) Analyse III wurde mit einem nach v. Hauer'scher Methode dargestellten Product ausgeführt.

[2]) Journ. für prakt. Chem. 46, 184.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 174, 249.

»Das Kaliumtrichromat krystallisirt monoklin, die Formen der Krystalle erwiesen sich identisch mit den von Naumann gemessenen:

	Beobachtet	Naumann
$\bar{1}11 : \bar{1}\bar{1}1$	36° 0′	35° 50′
$011 : 0\bar{1}1$	78° 29′	78° 28′
$210 : \bar{2}10$	79° 22′	79° 16′

Auch die Untersuchung der optischen Eigenschaften erwies das Trichromat als monoklin.

Sowohl das aus Salpetersäure, als das aus Chromsäure erhaltene Kaliumtrichromat zeigen gleiche Krystallgestalt. v. Hauer vermuthet allerdings, dass die auf den beiden oben bezeichneten Wegen erhaltenen Trichromate der Form nach nicht identisch sind; hiernach wäre also das Kaliumtrichromat vielleicht dimorph. Bei dem aus Chromsäure erhaltenen Salze konnte allerdings eine Messung nicht vorgenommen werden, da bei wiederholten Versuchen nur kleine, undeutlich ausgebildete Krystalle erhalten wurden. Die Bestimmung des Axenwinkels aber ergab unzweifelhaft, dass diese Verbindung krystallographisch der aus Salpetersäure erhaltenen vollständig identisch ist. Der Axenwinkel wurde auch hier in Glas für Natriumlicht annähernd zu 98° bestimmt.« (Muthmann.)

Das Kaliumtrichromat wird durch Wasser leicht in dichromsaures Salz und freie Chromsäure zersetzt, lässt sich also nicht aus Wasser, wie dieses Bothe[1]) angiebt, umkrystallisiren. Das Salz ist nicht zerfliesslich, färbt sich jedoch bei längerem Liegen an der Luft allmählich etwas dunkler. Auf 220° erhitzt, wird dasselbe schwarz und schmilzt bei 250°; Bothe giebt als Schmelzpunkt für das Trichromat 145—150° an, wir fanden diesen Punkt stets um 100° höher und zwar zeigten die nach den verschiedenen Methoden dargestellten Trichromate identischen Schmelzpunkt von 250°.

Kaliumtetrachromat ist in der That gleich dem Ammoniumtetrachromat existenzfähig. Siewert[2]) stellt dieses Salz durch Behandeln von Trichromat mit Salpetersäure dar, welches Verfahren ziemlich umständlich ist. Einfacher gelangt man zum Tetrachromat[3]) wenn man direct vom dichromsauren Kalium ausgeht und dasselbe mit concentrirter Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1.41 unter Erwärmen auflöst, erkalten und krystallisiren lässt. Abgepresst und durch Trocknen bei 110° von Salpetersäure befreit, zeigten zwei gesondert dargestellte Proben von Tetrachromat in 100 Theilen folgenden Gehalt an Chrom und Kalium:

---

[1]) l. c.
[2]) l. c.
[3]) Vergl. Wyrouboff, l. c.

	I.	II.	Für $K_2Cr_4O_{13}$ berechnete Procente
K	16.01	15.49	15.75
Cr	41.61	41.91	42.06
O	—	—	42.19

»Das tetrachromsaure Kalium bildet braunrothe Krusten, die aus Aggregaten von mit einander verwachsenen Blättchen bestehen. Das Salz krystallisirt wahrscheinlich rhombisch in Täfelchen nach der Basis, ausserdem tritt nur noch das Prisma auf, der Prismenwinkel ist ungefähr 102°, durch die Basis tritt die erste optische Mittellinie aus. Der Axenwinkel wurde annähernd zu 55° geschätzt.« (Muthmann.)

Das Tetrachromat ist ein luftbeständiges Salz und durchaus nicht zerfliesslich. Es fiel uns dieses auf, da diese Verbindung von Siewert als sehr zerfliesslich beschrieben ist, wonach es ziemlich wahrscheinlich erscheint, dass Siewert nur ein Gemenge von niederen Chromaten mit freier Chromsäure zur Analyse gebracht hat. Auch nach wochenlangem Liegen an der Luft bleibt das Tetrachromat trocken, färbt sich jedoch allmählich dunkler. Es schmilzt bei 215° und ist dann schwarz. Durch Wasser wird es gleich dem Trichromat zersetzt.

Bei einem Versuche, gut ausgebildete Krystalle von Kaliumtrichromat aus Dichromat und concentrirter Chromsäurelösung zu erhalten, ergab die krystallographische Untersuchung der Krystalle, dass kein trichromsaures, sondern tetrachromsaures Kalium vorlag. Es gab im Polarisationsapparat genau dasselbe Bild wie das Tetrachromat, auch wurde der Axenwinkel gleich dem des oben gemessenen Tetrachromates geschätzt. Man kann also Kaliumtetrachromat wohl auch durch Umkrystallisiren von Trichromat aus sehr concentrirter Auflösung von Chromsäure in Wasser erhalten.

Krystallisirt man das Tetrachromat aus starker Salpetersäure (1.41 spec. Gew.) um, so fällt abermals Kaliumtetrachromat aus und es tritt nicht die Bildung eines höheren Chromates ein. Ein auf diese Weise erhaltenes Product wurde analysirt und ergab:

	Gefundene Procente	Für $K_2Cr_4O_{13}$ berechnete Procente
Cr	42.04	42.06

Diese Versuche zeigen, dass beim Umkrystallisiren von Kaliumtrichromat aus Salpetersäure vom spec. Gew. 1.41 allerdings Tetrachromat entsteht, dass beim abermaligen Umkrystallisiren dem letzteren jedoch nicht weiterhin Kalium durch die Salpetersäure entzogen werden kann.

Das spec. Gewicht des Kaliumtetrachromates wurde durch Wägung unter wasserfreiem Benzol bei 11° gleich 2.649 gefunden.

Anhang: Was die Analysen der oben beschriebenen Chromate anbetrifft, so wurden die Ammoniumchromate zur Chrombestimmung direct verglüht und das rückständige Chromoxyd gewogen; der Ammoniakgehalt wurde durch Destillation mit Kalilauge ermittelt. In den Kaliumchromaten wurde nach Reduction der Lösungen mittelst Salzsäure das Chrom, nach dem Fällen mit Ammoniak, in bekannter Weise bestimmt, und der Kaliumgehalt auf einem vielleicht bequemeren Wege als bisher ermittelt.

Die Substanz wurde in wenig Wasser gelöst, mit einigen Tropfen schwefliger Säure reducirt und mit geringem Ueberschuss des Reductionsmittels in einem gewogenen Platintiegel eingedampft. Das entstandene Doppelsulfat bezw. Sulfit wird durch Glühen in kurzer Zeit vollständig in Kaliumsulfat und Chromoxyd zerlegt. Man ermittelt so das Gewicht dieser beiden Substanzen zusammen und erhält aus der Differenz dieses Gewichtes und des zuvor auf anderem Wege ermittelten Chromoxydes dasjenige des Kaliumsulfates. Ist eine Chrombestimmung noch nicht ausgeführt, so ist es nur erforderlich, den gewogenen Rückstand von Kaliumsulfat und Chromoxyd mit Wasser auszulaugen und das abfiltrirte Oxyd abermals zu glühen und zu wägen.

Wir theilen obige Bestimmungsmethode des Kaliums mit, weil wir glauben, dass dieselbe als bequemste Methode überall da anwendbar ist, wo es sich um Bestimmung eines fixen Alkali neben Oxyden wie Thonerde, Eisenoxyd, Chromoxyd u. s. w. handelt. Diese Methode liefert bessere Resultate und ist bedeutend schneller ausführbar, als diejenigen, welche in R. Fresenius quantitativer Analyse[1]) zur Trennung der Thonerde oder des Chromoxydes, Zinkoxydes, Mangan-, Nickel-, Kobalt-, Eisenoxydules oder des Eisenoxydes von Kali oder von Natron angegeben sind.

III. Doppelsalze von Chromaten mit Quecksilberchlorid.

Von den Doppelverbindungen der Ammonium- und Kaliumchromate mit Quecksilberchlorid sind bekannt die Salze: $Cr_2O_7(NH_4)_2 . HgCl_2$, $Cr_2O_7K_2 . HgCl_2$ und $CrO_4K_2 . 2HgCl_2$. Da diese Verbindungen so sehr leicht rein und in prachtvollen Krystallen zu erhalten sind, so schien die Analyse derselben wohl geeignet, das Atomgewicht des Quecksilbers auf dasjenige des Chroms zu beziehen, wodurch nach Bestimmung des Chromäquivalentes auf anderem Wege auf diese Weise die bis jetzt so ungenau ermittelte Constante des Quecksilberatomgewichtes genauer bestimmt werden sollte. Dieses war ein Project, das in gemeinsamer Arbeit von E. Jäger und dem Verfasser gefördert werden sollte und dessen Vorstudien beim leider so frühzeitigen Ableben von E. Jäger gerade vollendet waren.

[1]) Band I, 558 und 565.

Wenn das gesetzte Ziel auch noch nicht erreicht war, so theile ich im Folgenden dennoch unsere bisherigen Beobachtungen über die Doppelsalze von Chromaten mit Quecksilberchlorid mit, da die Untersuchung dieser Verbindungen uns die Existenz einer Reihe von neuen Salzen lehrte und zeigte, wie die Chromate in verschiedenen Verhältnissen mit Quecksilberchlorid Doppelsalze bilden können.

$(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$. Ein Doppelsalz von Ammoniumdichromat mit Quecksilberchlorid zu erhalten, wurde zuerst von Darby [1]) versucht, jedoch besass die von ihm durch Analyse erhaltene Formel für das Doppelsalz eine ganz ungewöhnliche Zusammensetzung, so dass Darby wohl ein Gemisch verschiedener Doppelsalze vorgelegen sein mag. Richmond und Abel [2]) wiederholten die Versuche zur Darstellung eines Ammoniumchromatquecksilberchlorides und gelangten bei der Analyse eines derartigen Körpers zu der Formel $(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2 . H_2O$. Da nun weder Ammoniumdichromat, noch Quecksilberchlorid mit Wasser krystallisiren, so erschien ein Krystallwassergehalt dieses Doppelsalzes nicht sehr wahrscheinlich.

Wir stellten das Ammoniumdichromatquecksilberchlorid (1 : 1) dar durch Lösen gleicher Theile der Componenten — was annähernd ihren Moleculargewichten entspricht — und Verdampfen dieser Lösung bis zur Krystallisation. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisirten dann schnell prächtig rothe, sehr schön ausgebildete Prismen aus. Um zu sehen, ob sich bei Aenderung des Verhältnisses der angewandten Mengen von Ammoniumdichromat bezw. Quecksilberchlorid andere Doppelsalze dieser beiden Componenten erhalten liessen, wurde 1 Theil $HgCl_2$ mit 2 Theilen $(NH_4)_2Cr_2O_7$ in heiss gesättigter Lösung zusammengebracht, jedoch es krystallisirte ein Doppelsalz von genau denselben Formen, wie oben beschrieben, aus. Das Gleiche war der Fall, als umgekehrt 2 Theile $HgCl_2$ mit 1 Theil $(NH_4)_2Cr_2O_7$ zusammengebracht wurden, nur krystallisirte hier zuerst das überschüssige Quecksilberchlorid als solches aus, und erst aus dem Filtrat desselben setzte sich bei genügender Concentration das zuerst erhaltene Salz in schönen rothen Prismen ab. Von den nach den drei erwähnten Methoden erhaltenen Doppelsalzen wurde je eine Probe bei 100° getrocknet und analysirt.

In 100 Theilen wurden gefunden:

	I.	II.	III.	Für $(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ berechnete Procente
CrO_3	38.13	38.20	38.25	38.35
Hg	38.42	38.51	—	38.19

[1]) Ann. Chem. Pharm. 65, 207.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 76, 253.

Das $(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ krystallisirt also ohne Wasser, wie auch die qualitative Untersuchung ergab. Dieses Salz lässt sich nicht aus Wasser umkrystallisiren, da hierbei das Quecksilberchlorid zum Theil sich in hellen Nadeln abscheidet, die innig gemengt mit dem hierauf ausfallenden Doppelsalz bezw. gemischt mit Ammoniumdichromat bleiben. Ebenso ist es nicht möglich, das Doppelsalz aus einer Sublimatlösung, wohl aber aus einer kalt gesättigten Lösung von Ammoniumdichromat umzukrystallisiren. Das spec. Gewicht des $(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ wurde bei 13° zu 3.109 gefunden.

$3(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ ist angeblich von Richmond und Abel[1]) aus den Mutterlaugen der Lösung des Salzes $(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ erhalten worden. Clarke bestreitet die Existenz dieses Salzes und auch wir konnten aus den Mutterlaugen der oben beschriebenen Doppelverbindung keinen einheitlichen Körper erhalten. Ein Ammoniumdichromatquecksilberchlorid von der Formel $3(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ kann man jedoch in der Weise leicht erhalten, indem man die Lösungen gleicher Theile von Ammoniumchromat und Quecksilberchlorid mit einander mischt, dann den entstandenen Niederschlag filtrirt und in gerade so viel Salzsäure auflöst, als zu seiner Lösung erforderlich ist. Die Auflösung wird dann mit wenigen Tropfen Salzsäure schwach angesäuert und zur Krystallisation eingedampft. Es scheidet sich hierbei ein Doppelsalz in prachtvoll röthlich-gelben Nadeln ab. Dasselbe wurde bei 100° getrocknet und es zeigten zwei bei verschiedenen Darstellungen erhaltene Substanzen bei 10° das spec. Gew. 2.158[2]), sowie folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente		Für $3(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ berechnete Procente
	I.	II.	
Cr	30.44	30.50	30.59
Hg	19.14	—	19.42

$4(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ wird erhalten durch Vermischen von Lösungen gleicher Theile Ammoniumchromat und Quecksilberchlorid, Auflösen des entstandenen Niederschlages in gemessener Salzsäure und Hinzufügen von eben so viel Salzsäure, als zur Lösung des Niederschlages erforderlich gewesen. So löste sich der Niederschlag, der aus je 5 g $(NH_4)_2CrO_4$ und $HgCl_2$ erhalten war in 3.4 cbm von 36procentiger Salzsäure, worauf noch die gleiche Anzahl Cubikcentimeter derselben Säure hinzugefügt wurde. Die stark saure Lösung wurde zur Krystallisation eingedampft und beim Erkalten setzten sich sehr schöne, gelblich-rothe Krystalle ab, die bei 100° getrocknet und analysirt wurden. In 100 Theilen wurden gefunden:

---

[1]) l. c.

[2]) Wägung unter Benzol vom spec. Gew. 0.888.

	I.	II.	Für $4(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ berechnete Procente
Cr	32.56	32.91	32.77
Hg	15.23	—	15.61

Zu dem gleichen Doppelsalze von Ammoniumdichromat und Quecksilberchlorid gelangt man, indem man die unten beschriebene Verbindung $(NH_4)_2Cr_2O_7 . 3HgCl_2$ in einer concentrirten Lösung von Ammoniumchromat unter Zusatz rauchender Salzsäure löst und krystallisiren lässt. Wir erhielten auf diesem Wege gelblich-rothe Krystalle von genau den Formen des oben beschriebenen Salzes, welche nach dem Trocknen bei 100° bei der Analyse einen entsprechenden Chromgehalt aufwiesen.

	Gefundene Procente	Für $4(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ berechnete Procente
Cr	32.80	32.77

$(NH_4)_2Cr_2O_7 . 3HgCl_2$ entsteht durch Auflösen von 2 Theilen Ammoniumchromat und 3 Theilen Quecksilberchlorid unter Hinzufügen von so viel Salzsäure, dass ein sofort ausgeschiedener Niederschlag sich gerade wieder auflöst. Wird dann die Lösung zur Krystallisation angesetzt, eventuell zuvor noch eingedampft, so schiessen prächtige, rothgelbe Nadeln an, die getrocknet und analysirt wurden.

In 100 Theilen wurden gefunden:

	Gefundene Procente	Für $(NH_4)_2Cr_2O_7 . 3HgCl_2$ berechnete Procente
Cr	9.61	9.76
Hg	55.94	56.31

$(NH_4)_2Cr_2O_7 . 4HgCl_2$ krystallisirt aus den Mutterlaugen des oben erhaltenen Doppelsalzes $(NH_4)_2Cr_2O_7 . 3HgCl_2$ aus und setzt sich in langen, einheitlichen Nadeln von röthlich-gelber Farbe beim Verdunsten dieser Mutterlaugen ab. Zwei gesondert erhaltene Proben wurden getrocknet, analysirt und zeigten folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente I.	II.	Für $(NH_4)_2Cr_2O_7 . 4HgCl_2$ berechnete Procente
Cr	7.69	7.71	7.85
Hg	59.52	—	59.86

$K_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ hat wahrscheinlich schon Darby in Händen gehabt, wenn auch die Analyse eines von diesem Forscher aus Kaliumdichromat und Quecksilberchlorid erhaltenen Salzes sich mit den erhaltenen Werthen zum Theil nur bis auf 2.2 pCt. den theoretisch für die Formel $K_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ berechneten Werthen nähert. Wir erhielten dieses Doppelsalz in reinem Zustande durch langsames Verdunsten einer Lösung von genau 1 Aequivalent Kaliumdichromat mit 1 Aequivalent Quecksilberchlorid. Dampft man eine derartige Lösung

auf dem Wasserbade ein, so wird bei der höheren Temperatur das Doppelsalz theilweise zersetzt und es scheidet sich Quecksilberchlorid gemischt mit Kaliumdichromatquecksilberchlorid aus; aus diesem Grunde ist man gezwungen, zur Krystallisation dieses Salzes die Lösung desselben bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum zu verdunsten. Es setzt sich hierbei in schönen, rothgelben Krystallen vom specifischen Gewicht 3.531 (11°) ab, die bei 100° getrocknet in 100 Theilen enthielten:

	Gefundene Procente	Für $K_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ berechnete Procente
Cr	12.61	12.91
Hg	35.04	35.37

Zu bemerken ist noch, dass dieses Kaliumdoppelsalz leicht aus Wasser umkrystallisirt werden kann, während sich die oben beschriebenen Doppelsalze des Quecksilberchlorides mit Ammoniumdichromat nicht aus Wasser, sondern nur aus einer Lösung des letzteren umkrystallisiren liessen.

Ausser dem $K_2Cr_2O_7 . HgCl_2$ und dem früher schon beschriebenen Doppelsalz $K_2CrO_4 . 2HgCl_2$[1]) wurden bis jetzt keine weiteren Verbindungen zwischen Kaliumchromaten und Quecksilberchlorid erhalten, wie dieses in Bezug auf Verbindungen des Sublimates mit Ammoniumchromaten nach obiger Mittheilung der Fall ist. Bekannt war von letzteren Doppelsalzen bisher nur das Salz $(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2$; neu dargestellt wurden die Salze, in denen sich die Componenten wie 3 : 1 und wie 4 : 1 verhalten, so dass wir jetzt folgende Reihe von Doppelsalzen des Ammoniumdichromates mit Quecksilberchlorid besitzen:

$$4(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2,$$
$$3(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2,$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2,$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 . 3HgCl_2,$$
$$(NH_4)_2Cr_2O_7 . 4HgCl_2.$$

Auffällig war, dass es uns durch keinerlei Variation der Versuchsbedingungen gelang, die Salze:

$$2(NH_4)_2Cr_2O_7 . HgCl_2,$$

sowie

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 . 2HgCl_2$$

zu erhalten; ebenso sei bemerkt, dass es uns trotz wiederholter Ver-

---

[1]) Das spec. Gewicht dieses Salzes wurde zu 3.748 bei 10° bestimmt. Was die Krystallform dieser Verbindung anbetrifft, so krystallisirt dieselbe wahrscheinlich rhombisch in dünnen Blättchen, durch welche eine optische Mittellinie senkrecht austritt. Die Doppelbrechung ist ziemlich schwach; im Polarisationsmikroskop bei Anwendung von convergentem Licht bemerkt man zwei Hyperbeläste, welche auf die ausserhalb des Gesichtsfeldes austretenden optischen Axen hindeuten.

suche nicht glückte, Doppelsalze mit mehr als 4 Molekülen Ammoniumdichromat auf 1 Molekül Quecksilberchlorid, oder mit mehr als 4 Molekülen Sublimat auf 1 Molekül Ammoniumdichromat zu erhalten.

Was die Krystallformen der oben beschriebenen, prächtig krystallisirenden Salze anbetrifft, so wird über dieselben eingehend an anderem Orte berichtet werden.

Anhang: Es sei hier kurz auf die Natur einiger Zwischenproducte, welche bei der Darstellung oben beschriebener Doppelsalze beobachtet wurden, hingewiesen.

$2(NH_2HgCl).HgCrO_4$, Mercuriammoniumchloridmercurichromat. Bekannt ist, wie sehr das Mercuriammoniumchlorid zur Bildung von Doppelsalzen geneigt ist, und es scheint eine neue derartige Verbindung vorzuliegen in dem Niederschlage, welcher beim Vermischen der Lösungen von Ammoniumchromat und Quecksilberchlorid entsteht, und aus dem, wie oben mitgetheilt, unter verschiedenen Versuchsbedingungen verschiedene Doppelsalze zwischen Ammoniumdichromat und Quecksilberchlorid dargestellt wurden.

Versetzt man das Monochromat des Ammoniums mit Sublimat, so bildet sich Ammoniumdichromat, da dieses neben Sublimat in Lösung beständig ist und geringe Mengen von Ammoniak werden frei. Behandelt man aber Quecksilberchloridlösung mit geringen Mengen Ammoniak, so fällt Mercuriammoniumchlorid und in diesem Falle zugleich noch Mercurichromat, da neben Mercurisalz Chromat in Lösung ist. Der aus 1 Theil Ammoniummonochromat und 1 Theil Sublimat erhaltene Niederschlag sah stets einheitlich, hellgelb aus. Derselbe setzte sich schnell ab, wurde wiederholt durch Decantation mit kaltem Wasser und hierauf auf dem Filter mit kaltem Wasser einige Zeit gewaschen. Auf diese Weise wurde nur die Mutterlauge möglichst gut entfernt, jedoch nicht beliebig lange gewaschen, da der entstandene Niederschlag, sowie keine Mutterlauge mehr vorhanden, mit Wasser[1]) allmählich weitere Zersetzungen erleidet. Der Niederschlag enthielt nach qualitativer Untersuchung Quecksilber, Ammoniak, Chlor und Chromsäure; derselbe wurde auf einem Thonteller im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und es zeigten zwei gesondert erhaltene Proben folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente		Für $2(NH_2HgCl).HgCrO_4$ berechnete Procente
	I.	II.	
Cr	6.46	6.27	6.41
Hg	72.77	—	73.23
Cl	—	8.60	8.67
NH_2	3.71	—	3.92

[1]) Zumal mit heissem Wasser, siehe unten.

Beim Versetzen von Ammoniummonochromat mit Quecksilberchlorid scheint sich also folgender Vorgang zu vollziehen:

$$3(NH_4)_2CrO_4 + 3HgCl_2 = (NH_4)_2Cr_2O_7 + 2NH_4Cl + H_2O + 2HCl + 2(NH_2HgCl).HgCrO_4.$$

Letztere Verbindung ist in Salpetersäure, sowie in Salzsäure leicht löslich und erleidet mit heissem Wasser folgende Zersetzungen:

$5HgO.CrO_3$, basisches Mercurichromat. Das Quecksilberoxyd bildet eine Reihe basischer Chromate, von denen bis jetzt bekannt sind die Verbindungen:

$$2HgO.CrO_3$$
$$3HgO.CrO_3$$
$$7HgO.2CrO_3$$
$$4HgO.CrO_3.$$

Kocht man nun das beschriebene Mercuriammoniumchlorid-Mercurichromat mit Wasser und behandelt den rückständigen Niederschlag auf dem Filter noch so lange mit heissem Wasser, bis das Filtrat nur mehr sehr schwach gelb abläuft, so wird derselbe nach folgender Gleichung zersetzt:

$$5(2NH_2HgCl.HgCrO_4) + 11H_2O = 3(5HgO.CrO_3) + 8NH_4Cl + 2HCl + (NH_4)_2Cr_2O_7.$$

Zwei auf diesem Wege gesondert dargestellte Producte, die bei 100° getrocknet wurden, zeigten bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

	Gefundene Procente		Für $5HgO.CrO_3$
	I.	II.	berechnete Procente
Cr	4.31	4.52	4.45 pCt.
Hg	84.64	—	84.72 »
O	—	—	10.83 »

Das basische Quecksilberchromat $5HgO.CrO_3$ ist schön orangefarben, löst sich schwer in Salpetersäure, auch in der Wärme nur in geringerem Maasse, kann jedoch leicht durch Salzsäure in Lösung gebracht werden. Kocht man dieses Salz lange Zeit mit Wasser, so findet ganz allmählich Zersetzung statt und es bildet sich das basische Chromat:

$6HgO.CrO_3$. Zwei Portionen des Chromates $5HgO.CrO_3$ wurden nebeneinander einige Tage lang mit Wasser gekocht, wobei letzteres nach Absitzen des Niederschlages stets nach einiger Zeit durch reines Wasser ersetzt wurde, sowie sich die Flüssigkeit schwach gelblich gefärbt hatte. So wurden stetig geringe Mengen freier Chromsäure in Lösung gebracht und schliesslich ein Punkt erreicht, bei dem

durch Kochen mit Wasser nichts mehr aus dem Niederschlag ausgezogen werden konnte. Die beiden gesondert dargestellten Portionen wurden bei 100° getrocknet und analysirt. In 100 Theilen gefunden:

	I.	II.	Für $6HgO.CrO_3$ berechnete Procente
Cr	3.97	4.02	3.83 pCt.
Hg	85.58	—	85.93 »
O	—	—	10.24 »

Das stark basische Quecksilberchromat $6HgO.CrO_3$ ist hellgelblich gefärbt und bildet sich gemäss angegebener Darstellungsmethode in folgender Weise:

$$6(5HgO.CrO_3) + H_2O = 5(6HgO.CrO_3) + H_2CrO_4.$$

IV. Notiz über Silberchromate.

Das Studium der Silberchromate und seiner Doppelsalze mit Ammoniak hat Erich Jäger und den Verfasser ebenfalls einige Monate beschäftigt; leider konnte ich unter den nachgelassenen Aufzeichnungen meines Arbeitsgenossen nur wenige auf diese Versuche bezügliche Notizen auffinden.

Es zeigte sich, dass die Analyse des dichromsauren Silbers wohl keines Falles zur Bestimmung des Chromäquivalentes, wie dieses früher geschehen [1]), zu verwenden ist, denn stets enthielten die dargestellten Proben von Silberdichromat geringe Mengen von Monochromat. Letzteres bildet sich aus dem dichromsauren Silbersalz durch Zersetzung desselben mit Wasser, und Wasser ist bei der Darstellung von Silberdichromat kaum auszuschliessen. Ja, es erwies sich fast als beste Darstellungsmethode für Silbermonochromat, das Dichromat durch längere Behandlung mit Wasser vollständig zu zersetzen, welche Reaction in der Siedehitze zu Ende geführt wird. Ich möchte hierauf hinweisen, da die Analyse von Silbermonochromaten, die nach anderen Methoden dargestellt sind, zum Theil bedeutend von der Normalzusammensetzung dieser Verbindung abweichende Werthe ergab; dieses ist auch aus Gmelin-Kraut's Handbuch d. Chemie III, 974 ersichtlich.

Reines Silbermonochromat erhält man nur, wenn man das Dichromat des Silbers mit Wasser kocht, bis frisch auf den Niederschlag gegossenes Wasser auch bei längerem Kochen absolut nichts mehr in Lösung zu bringen im Stande ist. Zwei auf diesem Wege dargestellte Producte zeigten folgende Zusammensetzung nach dem Trocknen bis zur Gewichtsconstanz bei 100—110°:

---

[1]) Siehe Berlin, l. c.

	Gefundene Procente		Für Ag_2CrO_4 berechnete Procente
	I.	II.	
Cr	15.73	15.83	15.82
Ag	64.73	64.85	64.91
O	—	—	19.27

Das auf diesem Wege erhaltene Silbermonochromat war ein krystallines Pulver und tiefgrün gefärbt, während das z. B. aus Kaliumchromat und Silbernitrat erhaltene Salz ein ziegelrothes, amorphes Pulver ist. Das oben erhaltene Monochromat ist in Wasser vollständig unlöslich, löst sich jedoch, wenn auch nicht leicht, in Schwefelsäure, Salpetersäure, sowie in Ammoniak.

Mit Letzterem bildet das Silbermonochromat, wie schon durch eine Untersuchung von E. Mitscherlich [1]) bekannt, eine Doppelverbindung, die leicht in mehreren Centimeter langen gelben Nadeln erhalten werden kann. Durch die Analyse konnten wir für diese Verbindung die Formel $Ag_2CrO_4 . 4NH_3$ bestätigen, jedoch zeigte die krystallographische Untersuchung dieses Salzes einige Abweichungen von den Messungen Mitscherlich's, weshalb hierüber Folgendes nach den Messungen des Hrn. Dr. W. Muthmann mitgetheilt sei:

Silberchromatammoniak: $Ag_2CrO_4 . 4NH_3$.

Krystallsystem: Tetragonal.

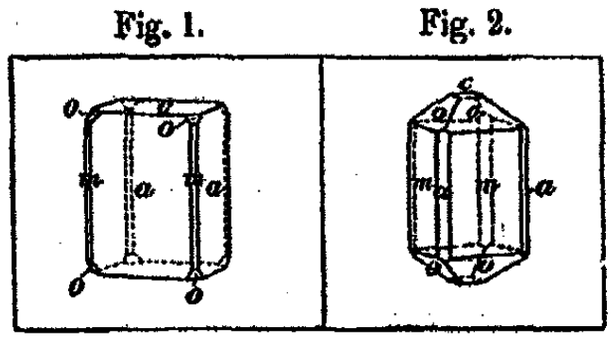
Wurde schon von Mitscherlich gemessen [2]), doch findet sich in der Mittheilung ein Druckfehler, der zu Irrthümern Veranlassung geben kann. Es ist nämlich für den Winkel a : P der Werth 127° 47′ angeführt, wo nach der Zeichnung *a* die Fläche [111] P und P [001] oP bedeutet. Dies ist nicht vereinbar mit den weiter unten befindlichen Angaben, unter anderen a : d = 127° (d ist [110] ∞P). Meine Messungen an den bei langsamem Krystallisiren entstandenen, vorzüglichen Krystallen ergaben für (110) : (111) den Werth 52° 15′ (Normalenwinkel), was fast genau mit der obigen Zahl übereinstimmt; es bedeutet also dieser Werth die Neigung der Pyramide gegen das Prisma und nicht gegen die Basis. Dass die fragliche Form (*m* in der untenstehenden Zeichnung) in der That als tetragonales Prisma zu deuten ist, bestätigte die optische Untersuchung; man sieht durch dieselbe das symmetrische Interferenzbild, wie es einaxige Krystalle durch Flächen, parallel der Hauptaxe, zeigen müssen.

Der Habitus scheint je nach den Bedingungen beim Krystallisationsprozess zu variiren; während nämlich bei den von Mitscherlich untersuchten Krystallen *a* = [100] ∞P∞ und *c* = [001] oP vor-

[1]) Pogg. Ann. 12, 141.
[2]) Pogg. Ann. 1828, 12, 137.

herrschen (Fig. 1), treten diese Formen an dem mir vorliegenden Producte nur ganz klein auf, oder fehlen ganz, und es sind $m = [110] \infty P$, sowie $o = [111] P$ vorwiegend ausgebildet (Fig. 2).

Fig. 1. Fig. 2.



Aus meinen Messungen ergiebt sich das Axenverhältniss:

$$a : c = 1 : 0.54717.$$

	Gemessen		Berechnet
	Mitscherlich	Muthmann	
$(111) : (\bar{1}11)$	—	*51° 17′	—
$(100) : (111)$	52° 13′	52° 15′	52° 16′

V. Specifische Wärme des Chrommetalles.

Die specifische Wärme des metallischen Chroms ist bis jetzt noch nicht bestimmt [1]), sondern nur nach Kopp's Ermittelung der specifischen Wärme des Chromoxydes berechnet worden. Wir stellten es uns deshalb zur Aufgabe, möglichst reines Chrommetall darzustellen und hierauf die Atomwärme dieses Metalles zu bestimmen. Das reinste Chrommetall des Handels enthält nämlich stets Chromoxyd und nach allen uns vorliegenden Proben beträchtliche Mengen von Kieselsäure, so dass wir uns selbst an die Darstellung des Metalles machten [2]).

Grössere Mengen von Chrom auf elektrolytischem Wege mit den im wissenschaftlichen Laboratorium zu Gebote stehenden Mitteln auszuscheiden, gelang uns nicht. Zunächst beabsichtigten wir dann aus Kaliumchromchlorid durch Natriummetall in einer Chlornatriumatmosphäre im Nilson-Pettersson'schen Reductionstiegel reines Chrom herzustellen; bei diesem Verfahren entstehen jedoch stets eisenhaltige Producte. Nur nach dem Wöhler'schen Verfahren [3]) der Reduction von Chromchlorid mit reinstem Zink erhielten wir reines Chrommetall, wobei alles Material der Schmelze, welches mit den Wandungen der verwendeten Hesse'schen Tiegel in nähere Berüh-

[1]) Siehe auch Ostwald, Lehrbuch d. allgemeinen Chemie I, 764.

[2]) Elektrolytisches Chrom war trotz Anzeigen betreffender Fabriken nicht erhältlich.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 111, 230.

rung gekommen war, nicht mit zur Darstellung von Metall verwendet wurde.

Das auf diesem Wege erhaltene Metall war in schönen zinnweissen Rhomboëdern krystallisirt, löste sich in Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Salpetersäure, welche das Metall auch in der Siedehitze nicht angriff. Es wurden mit dem vorliegenden Chrommetall Bestimmungen seiner specifischen Wärme bei der Temperatur des siedenden Wassers, sowie auch bei höheren Temperaturen ausgeführt. Leider bin ich nur im Stande die ersteren Messungen mitzutheilen, da die Aufzeichnungen über die Messungen bei höherer Temperatur unter dem Nachlass des Hrn. E. Jäger nicht mehr auffindbar waren.

Zu den Bestimmungen der specifischen Wärme bedienten wir uns eines Bunsen'schen Eiskalorimeters, das in einem nach Norden liegenden Zimmer im Kellergeschoss des hiesigen Laboratoriums aufgestellt ist. An dem benutzten Apparat war durch Anschmelzen des kapillaren Messrohres an einem Dreiweghahn die Anordnung getroffen, dass bei entsprechender Stellung des Hahnes das in einem Reservegefäss befindliche Quecksilber mit dem Kapillareninhalt in Verbindung gesetzt werden kann; so war man im Stande die Kapillare frisch zu füllen, ohne dass es erforderlich war, einen die Kapillare mit dem engeren Schenkel des Kalorimeters verbindenden Stopfen nach erfolgtem Rücklauf des Quecksilberfadens wiederholt tiefer in das Quecksilber des Apparates selbst hineinzudrücken; derartige Kalorimeter können von Franz Müller, Bonn, bezogen werden.

Der Messapparat wurde in einem grossen Thermostaten in frisch gefallenen Schnee verpackt und zeigte nach 6 bis 7 Tagen Temperaturconstanz, minimale Scalengänge abgerechnet. Das Erhitzen und Einwerfen der Substanz, die in Glas eingeschmolzen war, wurde nach dem Verfahren vorgenommen, welches früher schon von L. F. Nilson und O. Pettersson [1]), sowie von G. Krüss und L. F. Nilson [2]) zur Bestimmung anderer specifischer Wärmen benutzt worden war. Das Scalenrohr war durch Auswägen verschieden langer Quecksilberfäden kalibrirt worden und der Wärmewerth eines Scalentheiles im Durchschnitt gleich 0,395 Kalorien gefunden. Abgelesen wurde 1) eine halbe Stunde vor dem Einwerfen der Substanz, 2) direct vor dem Einwerfen, 3) eine halbe Stunde später, 4) eine Stunde nach dem Einwerfen. Die Differenzen zwischen den Ablesungen 1) und 2), sowie 3) und 4) ergaben den gewöhnlichen Scalengang und die Differenz zwischen Ablesung 2) und 3) den Ausschlag des Kalorimeters durch Einbringen der Substanz.

---

[1]) Zeitschrift f. phys. Chem. 1, 27.
[2]) Ibidem 1, 391.

Bestimmung der specifischen Wärme des Chroms zwischen 98.24° und 0°.

	I.	II.
Gewicht des Chrommetalles	0,4843	0,4843
Gewicht der Glashülle	3,3612	3.3612
Erhitzungstemperatur	98.24	98.24
Scalengang vor und nach dem Versuch	+ 5.0	+ 0
Ausschlag nach Einbringen der Substanz	158.0	163.5
Ausschlag in corrigirten Scalentheilen	163.0	163.5
Ausschlag durch 1 Gramm des angewandten Glases .	44.2	44.2
Durch das Chrom bewirkter Ausschlag in Scalentheilen	14.4	14.9
Durch das Chrom bewirkter Ausschlag in Kalorien .	5.688	5.885
Gefundene specifische Wärme des Chroms	0.11955	0.12369

Aus obigen Bestimmungen ergiebt sich für die specifische Wärme des metallischen Chroms ein mittlerer Werth von **0,12162**; es besitzt hiernach das Chrom eine normale Atomwärme von **6,36**.

---

386. Gerhard Krüss und Hermann Moraht: Zur spectrocolorimetrischen Eisen-, bezw. Rhodan-Bestimmung.

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

(Eingegangen am 6. August.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Beryllium ergab sich uns die Aufgabe, geringe Mengen von Eisenoxyd quantitativ neben Beryllerde zu bestimmen. Die vollständige Scheidung dieser beiden Körper bietet einige Schwierigkeiten dar, denn selbst, wenn man die gemischten Hydroxyde mit Ammoniumcarbonat und Ammoniak behandelt[1]), geht leicht etwas Beryllerde mit dem Eisen in den Niederschlag über, oder es bleiben geringe Mengen von Eisen zusammen mit dem Beryllium im Ammoniumcarbonat gelöst, je nachdem man zu

[1]) Welche Trennungsmethode dem Kochen der Hydroxyde mit Chlorammonium vorzuziehen ist.

lange oder zu kurze Zeit die Hydroxyde mit der ammoniakalischen Flüssigkeit digerirt. Eine genauere und vor Allem schneller ausführbare Bestimmungsmethode für Eisen neben Beryllium hofften wir durch spectrocolorimetrische Bestimmung des Eisens neben den farblosen Salzen des Berylliums erhalten zu können.

Es war uns nämlich erinnerlich, dass K. v. Vierordt[1]) zur quantitativen Bestimmung des Schwefelcyankaliumgehaltes im Speichel die Messung des entsprechenden Eisenrhodanidspectrums vorgeschlagen hat, indem er sich auf die von ihm zuvor schon ermittelten »Absorptionsverhältnisse« des Eisenrhodanides stützte. Bekanntlich gestattet uns die quantitative Spectralanalyse, durch Ermittelung des Extinctionscoëfficienten (E) in bestimmten Regionen des Spectrums von Lösungen, deren (Licht-) »Absorptionsverhältnisse« (A) bekannt sind, die Concentrationen (C) der untersuchten Flüssigkeiten zu bestimmen; denn es ist

$$E \,.\, A = C.$$

Hieraus folgt, dass unter Benutzung der Vierordt'schen Constanten A für Eisenrhodanid es umgekehrt auch möglich sei, geringe Mengen von Eisen, eventuell neben Beryllium, als Rhodanid spectrocolorimetrisch zu bestimmen. Einige Versuche, welche mit eisenhaltigen Beryllverbindungen ausgeführt wurden, ergaben derart eigenthümliche Resultate, dass wir uns zunächst veranlasst sahen, die Absorptionsconstanten des Eisenrhodanides neu zu ermitteln. Es gelang uns nicht, dieselben, oder annähernd gleiche Werthe wie K. v. Vierordt für das Absorptionsspectrum dieses Körpers zu finden, denn die Reaction zwischen Ferrisalzen und löslichen Rhodaniden verläuft anders, als gewöhnlich angenommen wird. Es heisst, dass sich beim Zusatz eines löslichen Rhodanides zu einer Ferrisalzlösung Ferrirhodanid[2]), entsprechend der Gleichung:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl$$

bilde. Auch die spectrocolorimetrischen Versuche von K. v. Vierordt führten zu dem Schluss, »dass die Absorption für Spectralfarben alsdann ihr Ende, d. h. ihr Maximum erreichte«, wenn zu einer Ferrisalzlösung Rhodankalium im molecularen Verhältniss von 1 : 3 hinzugesetzt war. Durch die unerklärlichen Resultate unserer spectrocolorimetrischen Eisenbestimmungen veranlasst, prüften wir auch diese Voraussetzung auf ihre Richtigkeit und beobachteten in den Spectren von neutraler Ferrichloridlösung, welche systematisch mit mehr und mehr Rhodanid versetzt wurde, die »übrigbleibenden Lichtstärken« bezw. Extinctionscoëfficienten. Gemessen wurde nach der Vierordt-

---

[1]) Die Anwendung des Spectralapparates, Tübingen 1873, 146.

[2]) Siehe die Lehrbücher von H. E. Roscoë und Schorlemmer, S. 522, Gmelin-Kraut III, 315, Graham-Otto, 4. Aufl., II, 2, S. 1061.

schen Methode mit einem Universalspectralapparat[1]), und zwar in der Spectralregion λ 589.2 — λ_1 583.7. Als neutrale Ferrichloridlösung diente eine solche, enthaltend in 1 ccm 0.00301 g Eisen, und als Rhodanid eine Schwefelcyankaliumlösung, enthaltend 0.01564 g Rhodankalium in 1 ccm. Diese Lösungen besassen einen derartigen Gehalt, dass beim Versetzen von 1 ccm Eisenchlorid mit 1 ccm Rhodankaliumlösung genau 3 Molekel Rhodankalium mit 1 Molekel Eisenchlorid in Reaction treten konnten. Wie diese Reaction, besonders bei weiterem Zusatz von Rhodanid zum Ferrisalz, verlief, ist aus folgender Tabelle ersichtlich:

Es wurden Cubikcentimeter $FeCl_3$-Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Cubikcentimetern		Uebrigbleibende Lichtstärke	Extinctionscoëfficient
	Rhodankaliumlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	1	18	0.50	0.30103
1	1.5	17.5	0.37	0.43180
1	1.6	17.4	0.34	0.46858
1	1.7	17.3	0.315	0.50169
1	1.8	17.2	0.28	0.55285
1	1.9	17.1	0.26	0.58503
1	2	17	0.245	0.61084
1	2.1	16.9	0.24	0.61979
1	3	16	0.13	0.88606
1	3.1	15.9	0.12	0.92082
1	3.2	15.8	0.115	0.93931
1	3.3	15.7	0.11	0.95861
1	3.4	15.6	0.105	0.97882
1	3.5	15.5	0.10	1.00000
1	3.6	15.4	0.098	1.00878
1	3.7	15.3	0.095	1.02228
1	3.8	15.2	0.090	1.04576
1	3.9	15.1	0.088	1.05552
1	4	15	0.085	1.07059
1	5	14	0.085	1.07059
1	8	11	0.085	1.07059

Die übrigbleibenden Lichtstärken nehmen ab, bezw. die Extinctionscoëfficienten zu, bis eine Molekel Ferrichlorid mit genau zwölf

[1]) G. Krüss, diese Berichte XIX, 2739.

Molekeln (= vier Volumina) Rhodankalium versetzt ist. Da nach den bis dahin bekannten Thatsachen die bei dieser Reaction entstehende rothgefärbte Verbindung Ferrirhodanid ist, so erschien es nach obigem Versuch zunächst auffällig, dass zu der vollständigen Bildung dieser Verbindung aus einer gegebenen Menge Eisenchlorid ein Ueberschuss von genau neun Molekeln Rhodankalium erforderlich war. Eine mögliche Erklärung war allerdings die, dass nach dem Zusatz von drei Molekeln Rhodankalium zu einer Molekel Ferrichlorid sich neben Ferrirhodanid noch unzersetztes Ferrichlorid und neben Chlorkalium noch Kaliumrhodanid in Lösung befände. Die auffällige Thatsache war jedoch vorhanden, dass genau nach dem Zusatz einer ganzen Molekelzahl (zwölf) von Rhodankalium zu einer Molekel Ferrichlorid die Bildung der rothgefärbten Eisenrhodanidverbindung beendet war; dieses veranlasste uns, weitere Versuche anzustellen.

Um die Bedingungen beim Versetzen von Ferrichlorid mit einem löslichen Rhodanid zu verändern, wurde anstatt des Schwefelcyankaliums Rhodanammonium verwendet, und zwar in einer Lösung, enthaltend 0.00600096 g im Cubikcentimeter. Diese wurde systematisch zu einer neutralen Ferrichloridlösung (1 ccm = 0.00147392 g Eisen) gesetzt, wobei wiederum die Concentrationen der beiden Flüssigkeiten so gewählt waren, dass beim Versetzen von 1 Volum Eisenchlorid mit 1 Volum Rhodanammonlösung 1 Molekel Chlorid mit 3 Molekeln Rhodanid in Reaction treten konnten.

Es wurden Cubikcentimeter $FeCl_3$-Lösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Cubikcentimetern		Uebrigbleibende Lichtstärke [1])	Extinctionscoëfficient
	Rhodanammonlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	0.5	8.5	0.44	0.35655
1	1	8	0.25	0.60206
1	2	7	0.14	0.85388
1	3	6	0.09	1.04576
1	4	5	0.035	1.45594
1	5	4	0.035	1.45594

Fernerhin wurde anstatt des neutralen Ferrichlorides Eisenammoniakalaun mit Rhodankalium versetzt.

Angewandte Lösungen:

1 ccm Eisenammoniakalaunlösung = 0.0011618 g Eisen = 1 Molekel.

1 ccm Rhodankaliumlösung = 0.00603735 g Rhodankalium = 3 Molekel.

[1]) Beobachtet in der Region λ 589.2 — λ_1 583.7.

Es wurden Cubikcentimeter Eisenammonalaunlösung (1 ccm = 1 Molekel)	versetzt mit Cubikcentimetern		Uebrigbleibende Lichtstärke [1])	Extinctionscoëfficient
	Rhodankaliumlösung (1 ccm = 3 Molekel)	Wasser		
1	1	8	0.42	0.87676
1	2	7	0.17	0.76956
1	3	6	0.09	1.04576
1	4	5	0.045	1.34679
1	5	4	0.045	1.34679

Unter wechselnden Versuchsbedingungen bedurfte es also stets eines Zusatzes von genau zwölf Molekeln Rhodanid zu einer Molekel $FeCl_3$, bezw. $Fe(NH_4)(SO_4)_2 + 12\,H_2O$, um die Bildung der kirschrothen Eisenrhodanverbindung zu beendigen; hieraus konnte man folgern, dass sich bei der Einwirkung von überschüssigem Rhodankalium auf Ferrichlorid nicht Eisenrhodanid, sondern ein gefärbtes Kaliumeisenrhodanid bildet. Dass dieser Schluss richtig ist, zeigen die in einer folgenden kurzen Abhandlung gemachten Mittheilungen über Eisendoppelrhodanide.

Was speciell die spectrocolorimetrische Eisen-, bezw. Rhodan-Bestimmung anbetrifft, so geht aus obigen Beobachtungen hervor, dass die Vierordt'schen Constanten A schon deshalb zur Gehaltsbestimmung von Eisen oder Rhodan nicht verwendbar sind, weil dieselben unter der Voraussetzung berechnet wurden, dass bei obiger Reaction stets Ferrirhodanid entstehe. Da dieses nicht zutrifft und nach obigen Beobachtungen, wie nach unten folgender Mittheilung sich hierbei ein rothes Doppelsalz von der Formel $Fe(CNS)_3 . 9KCNS$ bildet, so wurden aus den beobachteten Extinctionscoëfficienten (E) und dem bekannten Gehalt der Eisenlösungen (C) die Constanten $A = \frac{C}{E}$ unter Zugrundelegung dieser Doppelsalzformel neu berechnet. Unter Benutzung dieser Constanten wurden bei den einzelnen Bestimmungen etwas wahrscheinlichere Werthe, jedoch immerhin noch sehr schwankende Resultate erhalten. Weitere Versuche erwiesen, dass der Grund hierzu in der leichten Zersetzlichkeit des Eisendoppelrhodanides durch Wasser, Säuren und Salze liegt. Die folgende Tabelle zeigt, in welchem Grade die kirschrothe Eisenrhodanverbindung beim Zusatz der genannten Zersetzungsmittel zersetzt wird; es ist dieses aus der Grösse der beobachteten Extinctionscoëfficienten ersichtlich, die ja ein Massstab sind für die Menge der vorhandenen gefärbten Substanz.

[1]) Beobachtet in der Region λ 589.2—λ_1 583.7.

Angewandte Lösungen:
1 ccm Ferrichlorid = 0.00801 g Eisen = 1 Molekel.
1 ccm Kaliumrhodanid = 0.01564 g Rhodankalium = 8 Molekel.

Es wurden Cubikcentimeter Eisenchloridlösung (1 ccm = 1 Mol.)	Versetzt mit Cubikcentimetern		Versetzt mit	Uebrigbleibende Lichtstärke [1]	Extinctionscoëfficient
	Rhodankalium (1 ccm = 3 Mol.)	Wasser			
1	4	15	—	0.085	1.07059
1	4	14½	½ ccm HCl [2]	0.090	1.04576
1	4	14	1 » »	0.100	1.00000
1	4	13	2 » »	0.110	0.95861
1	4	12	3 » »	0.110	0.95861
1	4	10	5 » »	0.110	0.95861
1	4	5	10 » »	0.110	0.95861
1	4	1	14 » »	0.260	0.58503
1	4	—	15 » »	0.530	0.27573
1	4	15	0.75 g NH_4Cl	0.340	0.46853
1	4	15	2 g NH_4Cl	0.420	0.37676
1	4	15	1 g NaCl [3]	0.340	0.46853

Am auffallendsten ist die Zersetzung des Eisendoppelrhodanides durch Wasser, indem in verdünnterer Lösung das ursprünglich vorhandene Eisensalz (z. B. Eisenchlorid) zum Theil zurückgebildet wird. Dadurch, dass die Eisenrhodanidverbindung viel stärker gefärbt ist und ein stärkeres Lichtabsorptionsvermögen besitzt, als z. B. Eisenchlorid, wird beim Entstehen des letzteren durch Verdünnen der Flüssigkeit der Extinctionscoëfficient des Eisendoppelrhodanides mehr erniedrigt, als es dem Verdünnungsgrade entsprechen sollte.

Angewandte Lösungen:
1 ccm Ferrichlorid = 0.00301 g Eisen = 1 Molekel.
1 ccm Kaliumrhodanid = 0.01564 g Rhodankalium = 3 Molekel.
1 ccm Ferrichlorid = 0.00147392 g Eisen = 1 Molekel.
1 ccm Ammonrhodanid = 0.00600096 g Rhodanammon = 3 Molekel.
1 ccm Eisenammonalaun = 0.0011618 g Eisen = 1 Molekel.
1 ccm Kaliumrhodanid = 0.00603735 g Rhodankalium = 3 Molekel.

---

[1] Beobachtet in der Region λ 589.2 — λ_1 583.7.
[2] Die Salzsäure hatte das specifische Gewicht 1.124.
[3] Eine sofort auftretende leichte Trübung machte weitere spectroskopische Versuche unter Zusatz von Chlornatrium unmöglich.

Es wurden Cubikcentimeter Eisensalzlösung (1 ccm = 1 Molekel)	Versetzt mit Cubikcentimetern		Uebrigbleibende Lichtstärke [1])	Extinctionscoëfficient
	Rhodansalzlösung (1 ccm = 3 Mol.)	Wasser		
1 ($FeCl_3$)	4 (KCNS)	15	0.085	1.07059
1 »	4 »	35	0.435	0.36152
1 »	4 $(NH_4)CNS$	5	0.035	1.45594
1 »	4 »	15	0.340	0.46853
1 $FeNH_4(SO_4)_2 + 12\,H_2O$	4 (KCNS)	5	0.045	1.34679
1 »	4 »	15	0.300	0.52288
1 »	4 »	25	0.460	0.33725
1 »	4 »	35	0.660	0.18046
1 »	4 »	45	0.800	0.09691

Die Extinctionscoëfficienten der Eisenrhodanidverbindung verhalten sich bei verschiedenen Concentrationen der Lösungen also nicht proportional den Concentrationen, woraus folgt, dass bei den starken Verdünnungen, bei welchen man in Folge der intensiven Farbe des Eisendoppelrhodanides zu arbeiten gezwungen ist, letzteres durch Wasser theilweise zersetzt wird, das Lichtabsorptionsvermögen dieser Verbindung also nicht direct verwendbar ist für spectrocolorimetrische Eisen- oder Rhodanbestimmungen. Die im K. v. Vierordt'schen Werke »Die Anwendung des Spectralapparates, Tübingen 1873«, pag. 63 enthaltenen Messungen des Eisenrhodanidspectrums sind demnach wohl nicht zutreffend; die Extinctionscoëfficienten verhalten sich auch bei den von Vierordt verwandten Concentrationen stark abweichend von dem Verhältniss der Concentrationen der angewandten Lösungen.

Unter Benutzung der Eisenrhodanreaction ist demnach eine spectrocolorimetrische Eisen- oder Rhodanbestimmung bis jetzt nicht ausführbar, denn das »Absorptionsverhältniss« A ist keine constante Grösse; hiernach sind auch die Resultate der unter Benutzung des Vierordt'schen Werthes A (für das sogenannte Eisenrhodanid) ausgeführten spectrocolorimetrischen Rhodanbestimmungen im menschlichen Speichel nicht zutreffend.

---

[1]) Beobachtet in der Region λ 589.2 — λ_1 583.7.

387. Gerhard Krüss und Hermann Moraht: Ueber Eisendoppelrhodanide.

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

(Eingegangen am 6. August.)

Die Versuche, Eisen als Rhodanid auf spectrocolorimetrischem Wege quantitativ zu bestimmen, hatten nach obiger Mittheilung gezeigt, dass beim Versetzen von Ferrisalzlösungen mit nicht zu geringen Mengen Rhodankalium nicht Ferrirhodanid, sondern ein Doppelsalz, wahrscheinlich von der Zusammensetzung $Fe(CNS)_3 . 9KCNS$, entsteht. Da beim Prüfen auf geringe Mengen von Eisen stets ein Ueberschuss von Rhodankalium anzuwenden ist, um die Rhodanfärbung sicher zu erhalten, so schien diese so oft benutzte Reaction nicht, wie gewöhnlich ausgelegt[1]):

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl,$$

sondern etwa in folgender Weise zu verlaufen:

$$FeCl_3 + 12KCNS = Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 3KCl.$$

Einige Versuche zeigten uns, dass dieses in der That der Fall ist, denn wir konnten aus wässrigen Lösungen von Ferrisalzen und Rhodankalium verschiedene Eisendoppelrhodanide von constanter Zusammensetzung durch Krystallisation erhalten, nicht aber das freie Ferrirhodanid.

Man stellt diese Eisendoppelrhodanide am besten in folgender Weise dar: Zu einer bekannten Menge frisch gefällten, vollständig ausgewaschenen Eisenhydroxydes setzt man unter Umrühren so lange wässrige Rhodanwasserstoffsäure, bis eben alles gelöst ist, wobei eine neutrale Lösung von reinem Eisenrhodanid resultirt. Zu dieser Lösung fügt man eine bestimmte Menge einer titrirten Rhodanalkalilösung, je nachdem man Doppelsalze von grösserem oder geringerem Rhodanalkaligehalt darstellen will, und lässt über Schwefelsäure im luftverdünnten Raume längere Zeit stehen. Bei genügender Concentration krystallisiren Eisendoppelrhodanide von verschiedenem Rhodanalkaligehalt aus.

Auf diese Weise gelang es uns zunächst, folgende Eisendoppelrhodanide zu erhalten:

$Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4H_2O$. Eine neutrale Eisenrhodanidlösung von bekanntem Eisengehalt würde mit so viel Rhodankalium ver-

---

[1]) Siehe die Lehrbücher von H. E. Roscoë und Schorlemmer 522, Gmelin-Kraut III, 315 u. s. w.

setzt, dass auf 1 $Fe(CNS)_3$ genau 9KCNS kamen. Nach längerem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum schied sich eine dunkelrothe Krystallmasse in Form einer harten Kruste ab. Nachdem von derselben die Mutterlauge möglichst vollständig abgegossen war, wurde das ausgeschiedene Salz aus Wasser umkrystallisirt, und es schieden sich hierbei nach abermaligem Stehen über Schwefelsäure im Vacuum Prismen von rhombischem Habitus ab, die auf einem Thonteller von der Mutterlauge getrennt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dass die Zusammensetzung dieser Krystalle dieselbe sei, wie die der ursprünglich bereiteten Mischung, war nach dem Umkrystallisiren des Salzes aus Wasser keineswegs vorauszusehen.

Eine abgewogene Menge des umkrystallisirten Rhodanides wurde in Wasser gelöst und das Eisen als Fe_2O_3 ermittelt, während das im Filtrat enthaltene Rhodan nach der Volhard'schen Methode titrimetrisch bestimmt ward. Das Kalium würde in einer zweiten eingewogenen Substanzmenge, nach Entfernung des Eisens, als Kaliumsulfat zur Wägung gebracht. Eine dritte abgewogene Portion wurde mit Bleichromat verbrannt, um den Gehalt an Krystallwasser direct zu bestimmen. Es wurden:

	Gefunden		Berechnet für $Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4H_2O$	Berechnet für $Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4\frac{1}{2}H_2O$
	I.	II.		
K	29.58 pCt.	— pCt.	29.87 pCt.	29.64 pCt.
Fe	4.95 »	4.91 »	4.77 »	4.78 »
CNS	58.78 »	58.75 »	59.23 »	58.78 »
H_2O	6.7 »	— »	6.13 »	6.84 »

Obwohl, wie ersichtlich, im Ganzen die gefundenen Procentzahlen besser mit den für die Formel $Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4\frac{1}{2}H_2O$ berechneten Werthen übereinstimmen, glauben wir doch, vier Moleküle Krystallwasser in dem Salze annehmen zu müssen, da bei der directen Wasserbestimmung durch Verbrennung, zumal bei hygroskopischen Körpern, leicht etwas zu viel, nicht aber zu wenig Wasser gefunden werden kann.

Im trockenen Zustande bildet das Kaliumeisenrhodanid $Fe(CNS)_3 . 9KCNS + 4H_2O$ Prismen, welche in einer Länge von 5—10 mm erhalten wurden und dem trockenen reinen Kaliumpermanganat gleichen. Die glatten Krystallflächen besitzen einen grünlichen Reflex ähnlich dem Fuchsin. Das trockene Doppelrhodanid ist ziemlich beständig und lässt sich aus einem Wägeröhrchen gut abwägen. Doch sind die Krystalle immerhin so hygroskopisch, dass ihre Form nicht

genau gemessen werden kann; man beobachtet unter dem Mikroskop, wie die anfangs glatten, glänzenden Krystallflächen unter dem Einfluss der Luftfeuchtigkeit langsam uneben und matt werden.

Die Lösung dieses Doppelsalzes in reinem destillirtem Wasser ist beständig und lässt sich aufbewahren, ohne dass eine Trübung eintritt. Jedoch bewirkt der Zusatz von Leitungswasser, von Chlornatrium, Salmiak und anderen Salzen eine deutlich merkbare Abschwächung der dunkelkirschrothen Färbung der reinen Lösung; auch tritt alsdann schon nach wenigen Stunden eine leichte Trübung auf. Auch der Zusatz von freier Salzsäure bewirkt unter Bildung von Ferrichlorid eine theilweise Zersetzung des Doppelsalzes.

Bemerkenswerth ist das Verhalten dieses Eisendoppelrhodanides gegen Aether. In ganz wasserfreiem Aether ist es unlöslich; enthält der Aether aber auch nur ganz geringe Mengen Wasser, so wird das Salz zunächst gelöst, erleidet jedoch sehr schnell eine Zerlegung in seine Komponenten. Dabei scheidet sich das Rhodankalium in kleinen farblosen Krystallen aus, während Rhodaneisen im Aether gelöst bleibt. Deshalb gelang es nicht, einer Mischung von Ferrisalz mit überschüssigem Rhodankalium durch Ausschütteln mit Aether das Doppelsalz $Fe(CNS)_3 . 9KCNS$ zu entziehen, und dieses ist auch der Grund zu der bisherigen Annahme gewesen, dass aus Ferrisalzen und Rhodankalium Eisenrhodanid entstehe, denn das in der That gebildete Doppelrhodanid wird, wie erwähnt, durch Aether zerlegt. Die im Aether nach dem Ausschütteln enthaltene rothgefärbte Substanz erwies sich als das bisher bekannte $Fe(CNS)_3$:

	Gefunden	Berechnet
Fe	24.33	24.35 pCt.
CNS	75.73	75.65 »

$Fe(CNS)_3 . 3KCNS$. Eine neutrale Eisenrhodanidlösung von bekanntem Eisengehalt wurde mit so viel titrirter Rhodankaliumlösung versetzt, dass auf 1 Fe genau 3KCNS kamen. Ueber Schwefelsäure im Vacuum schieden sich aus dieser Mischung kleine hexagonale Krystalle aus, die nach Entfernung aus der Mutterlauge auf einem Thonteller gesammelt und im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Dieselben sind wegen ihrer ausserordentlichen Neigung, Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen, nicht wägbar, doch wurde eine beliebige Menge der von Mutterlauge befreiten Krystalle in Wasser gelöst und in dieser Lösung das Verhältniss von Eisen zum Kalium bestimmt. Die Analyse ergab, dass Eisen zu Kalium sich verhielten wie 1 : 3; hiernach müssen wir für dieses Doppelrhodanid die Formel $Fe(CNS)_3 . 3KCNS$ annehmen, einen eventuellen Wassergehalt zu bestimmen, war wegen der Hygroskopicität dieses Salzes nicht möglich.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Eisendoppelrhodanid $Fe(CNS)_3 . 3KCNS$ ist ungemein zerfliesslich, doch kann man bei schnellem Beobachten unter dem Mikroskop kurze Zeit die wohl ausgebildeten Prismen- und Pyramidenflächen der scheinbar hexagonalen Krystalle deutlich erkennen. Nicht nur in der Krystallform, sondern auch durch seine Farbe unterscheidet sich dieses Doppelrhodanid von dem oben beschriebenen; dieselbe ist beträchtlich heller und mehr orangeroth, während die durch das Doppelrhodanid des Eisens mit $9KCNS$ hindurchgelassenen Lichtstrahlen aus einem Gemisch von roth und violett bestehen. Auch fehlt den Krystallen des Ferrirhodanids mit $3KCNS$ jener grünliche Flächenschimmer, welcher der Verbindung $Fe(CNS)_3 . 9KCNS$ eigenthümlich ist.

Die wässrige Lösung des Rhodanides $Fe(CNS)_3 . 3KCNS$ ist ebenfalls intensiv roth gefärbt und verhält sich in analytischer Beziehung wie die des Doppelrhodanides mit $9KCNS$.

Auffallend ist die Aehnlichkeit der Formel des Rhodandoppelsalzes $Fe(CNS)_3 . 3KCNS$, besonders wenn dieselbe $K_3Fe(CNS)_6$ geschrieben wird, mit der des roten Blutlaugensalzes. Es liegt bis jetzt jedoch kein Grund vor, in dem Rhodanide ein Salz der Säure $H_3Fe(CNS)_6$ anzunehmenden, denn das Doppelrhodanid zerfällt leicht in seine Komponenten, und es gelang nicht, die freie Säure $H_3Fe(CNS)_6$ zu erhalten.

Versetzt man eine Eisenrhodanidlösung mit mehr als $9KCNS$ auf 1 Fe, so krystallisirt im Vacuum über Schwefelsäure zunächst das zuerst beschriebene Doppelrhodanid mit $9KCNS$ aus, während sich später der Ueberschuss von Rhodankalium in dünnen farblosen Blättchen am Boden der Schale absetzt.

Aus dem Erwähnten ergiebt sich also, dass beim Versetzen von Ferrisalzen mit überschüssigem Rhodankalium stets das Doppelsalz mit $9KCNS$ gebildet wird. Versetzt man einen Ueberschuss von Ferrisalz mit nur wenig Rhodankalium, so ist es vielleicht möglich, dass freies Ferrirhodanid in der Lösung enthalten ist; wahrscheinlich ist dieses jedoch *nicht*, da die Doppelverbindungen des Rhodaneisens beständiger sind, als dieses selbst. Hätte sich Ferrirhodanid dennoch gebildet, und es wird weiter Rhodankalium im Ueberschuss hinzugefügt, so entsteht jedenfalls das Doppelrhodanid mit $9KCNS$. Dass das freie Ferrirhodanid neben Rhodankalium nicht zu bestehen vermag, ist besonders deutlich durch folgenden Versuch zu veranschaulichen:

Verdünnt man eine Lösung von Eisenrhodanid, die bei der Leichtigkeit der Darstellung von Rhodanwasserstoffsäure unschwer zu gewinnen ist, in einem Becherglase mit destillirtem Wasser so weit, dass nur noch eine schwach hellgelbe Färbung der Flüssig-

keit sichtbar ist, und fügt dann eine concentrirte Rhodanalkalilösung hinzu, so tritt sofort die dunkelkirschrothe Färbung des zuerst beschriebenen Doppelrhodanides $Fe(CNS)_3 . 9KCNS$ auf.

Mit der Darstellung anderer Doppelsalze des Ferrirhodanides sind wir beschäftigt und werden in Bälde hierüber berichten.

---

388. Max Althausse und Gerhard Krüss: Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum organischer Verbindungen.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 6. August.)

Durch genaue Messung der Absorptionsspectren einer ziemlich grossen Anzahl organischer Verbindungen, welche zu einander in bestimmten Beziehungen stehen, hat der Eine von uns wiederholt dem Zusammenhang zwischen Spectrum und Zusammensetzung organischer Verbindungen nachgeforscht [1]) und es wurden diese Versuche vor ungefähr einem Jahre in einer ausführlichen Mittheilung an die Zeitschrift für physikalische Chemie zusammengefasst [2]). Es hatte sich ergeben, dass fast ohne Ausnahme durch Einführung von Methyl, Aethyl, Oxymethyl, d. h. derjenigen Gruppen, welche den Kohlenstoffgehalt einer Verbindung erhöhen, wie auch durch die Carboxylgruppe eine Verschiebung aller Absorptionen im Spectrum einer Verbindung nach Roth hin bewirkt wird, dass jedoch eine Verschiebung der Absorptionsstreifen gegen das blaue Ende des Spectrums eintritt, sowie in einer organischen Verbindung ein Atom Wasserstoff durch die Nitro- oder Amidogruppe ersetzt wird.

Die Richtigkeit dieser Sätze zu bestätigen, hatten wir wiederholt Gelegenheit durch Untersuchung substituirter Thionine, von welchen wir eine Auswahl schöner Präparate der grossen Liebenswürdigkeit des Herrn A. Bernthsen verdankten. Wir theilen diese kleine spectralanalytische Untersuchung im Folgenden mit, sowie einige Versuche, welche zeigen, dass auch die Addition von Wasserstoff zu einem organischen Farbstoff einen nicht unbeträchtlichen, und wie es

---

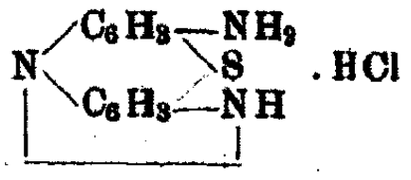
[1]) Gerhard Krüss, diese Berichte XVI, 2051; XVIII, 1426.

[2]) Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 312.

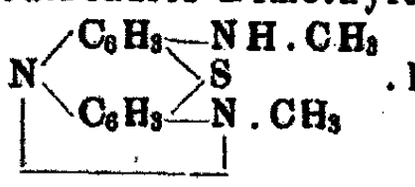
scheint gesetzmässigen Einfluss auf das Spectrum desselben hat; auch einige andere Beobachtungen, welche für die spectralanalytische Untersuchung von Farbstoffen vielleicht von Interesse sein können, sind beigefügt.

Verglichen wurden die Absorptionsspectren folgender Körper:

1. Salzsaures Thionin und Salzsaures Dimethylthionin



. HCl



. HCl.

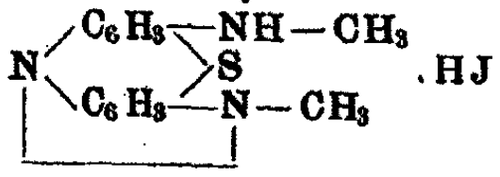
Beide Thionine besitzen im Spectrum drei Absorptionsstreifen [1]), von denen der am weitesten nach dem brechbaren Ende des Spectrums gelegene Streifen beim Verdünnen der Flüssigkeit gerade dann verschwindet, wenn die beiden anderen Banden des Thionins als getrennte Streifen sichtbar und messbar werden [2]).

Die Dunkelheitsmaxima der einzelnen Streifen wurden in Zehnmilliontel der Wellenlänge (Ångström) wie folgt gemessen:

	1. Streif	2. Streif	3. Streif
Salzsaures Thionin . . .	606.5	587.4	563.7
Salzsaures Dimethylthionin	616.8	595.1	576.0

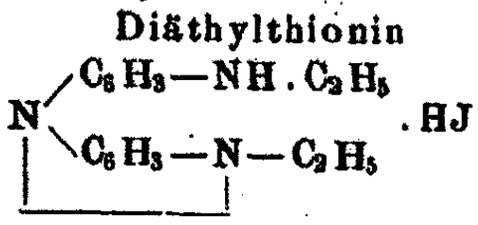
Die Wellenlängen der Thioninstreifen wachsen mit Einführung von Methyl, es findet somit eine Verschiebung der Absorptionen nach Roth hin statt.

2. Jodwasserstoffsaures Symmetrisches Dimethylthionin



. HJ

Jodwasserstoffsaures Symmetrisches Diäthylthionin



. HJ

Diese Verbindungen zeigen Streifen wie die vorhergehenden Thionine in gleicher Weise und es wurden für dieselben folgende Wellenlängen gemessen:

	1. Streif	2. Streif	3. Streif
Jodwasserstoffsaures Dimethylthionin	616.8	595.1	576.0
Jodwasserstoffsaures Diäthylthionin	621.1	604.2	578.0

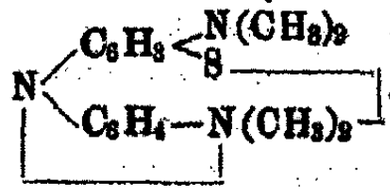
Ein Plus von CH_2 verschiebt auch hier die Absorptionsstreifen nach Roth.

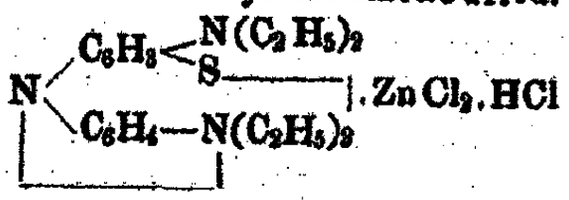
---

[1]) Die im Folgenden beschriebenen Spectren der Thionine beziehen sich stets, falls nicht eine Ausnahme besonders hervorgehoben, auf alkoholische Lösungen.

[2]) Die Bestimmung der Dunkelheitsmaxima wurde nach dem früher mitgetheilten Verfahren (G. Krüss, Zeitschr. f. phys. Chem. **2**, 314) ausgeführt.

3. **Tetramethylindaminsulfid und Tetraäthylindaminsulfid.**

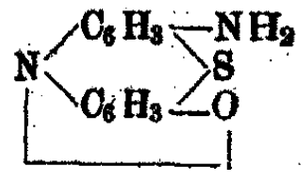


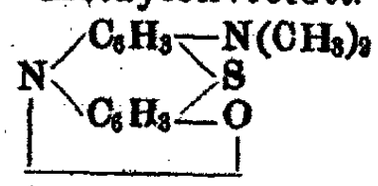


Die alkylirten Indaminsulfide zeigen gleichfalls ein Spectrum mit drei Absorptionsstreifen, jedoch liegt das am mindesten brechbare Band so weit gegen das rothe Ende des sichtbaren Spectrums, dass die Wellenlänge desselben nicht gemessen werden konnte. Die Dunkelheitmaxima der anderen Streifen wurden bestimmt:

	1. Streif	2. Streif
Tetramethylindaminsulfid . .	651.8	596.3
Tetraäthylindaminsulfid . . .	656.5	604.2

4. **Thionolin und Methylenviolett.**

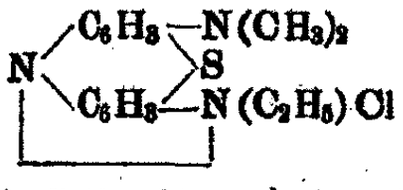


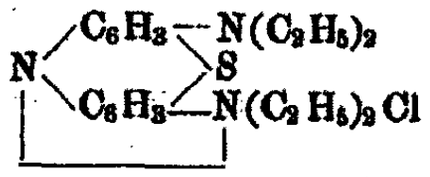


Die alkoholischen Lösungen dieser beiden Körper lassen auch bei ziemlich starkem Verdünnen fast nur rothes Licht durch; erst nach beträchtlichem Zusatz von Alkohol zu den Auflösungen hellt sich das Blau des Spectrums auf und es werden zwei Streifen sichtbar, welche folgende Wellenlängen besitzen:

	1. Streif	2. Streif
Thionolin	575.2	550.7
Methylenviolett	597.4	558.4

5. **Dimethyldiäthylthioninchlorid** und **Tetraäthylthioninchlorid**





Die beiden Hauptstreifen des Thioninspectrums werden bei grosser Verdünnung der Lösung auch dieser Verbindungen sichtbar und liegen um Dunkelheitsmaxima, welchen folgende Wellenlängen zukommen:

	1. Streif	2. Streif
Dimethyldiäthylthioninchlorid	655.2	605.4
Tetraäthylthioninchlorid . .	658.6	606.5

Auch hier bewirkt die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes einer Verbindung eine Verschiebung der Absorptionen gegen das weniger brechbare Ende des Spectrums.

Aus den Messungen der Thioninspectren ergab sich ferner, dass es, wie es scheint, gleich ist, ob man das Spectrum einer Base durch Untersuchung der Auflösung des salzsauren, jodwasserstoffsauren oder eines anderen Salzes derselben beobachtet. Stets liegen die der Base zukommenden Streifen an der gleichen Stelle im Spectrum, wofür als wenige Beispiele folgende Daten dienen mögen. Die Lage der Dunkelheitsmaxima in den Spectren wurde bestimmt für:

	1. Streif	2. Streif	3. Streif
Salzsaures Dimethylthionin	616.8	595.1	576.0
Jodwasserstoffsaures Dimethylthionin	616.78	595.1	575.96

	1. Streif	2. Streif
Salzsaures Tetramethylthioninchlorid	654.4	599.68
Salzsaures Tetramethylthioninchlorid-Zinkchlorid	654.4	600.82

Ueber den Einfluss von Wasserstoffzufuhr auf das Absorptionsspectrum einer Verbindung.

Während der Einfluss der Substitution von Wasserstoff durch verschiedene Radikale auf die Lage der Absorptionsstreifen im Spectrum einer Verbindung schon untersucht ist, wissen wir bis jetzt noch Nichts, ob und in welchem Sinne eine Wasserstoffzufuhr in organischen Verbindungen die Absorptionen im Spectrum dieser Körper zu verschieben im Stande ist.

Zur Beantwortung dieser Frage schien die genaue spectroskopische Messung der vierfach hydrirten Aminbasen beitragen zu können, und wir sind Herrn E. Bamberger zu bestem Danke verpflichtet für Ueberlassung eines in dieser Richtung wohl untersuchenswerthen Materiales. Combinationen wie Diazobenzolchlorid + α-Naphtylamin und Diazobenzolchlorid + Tetrahydro-α-Naphtylamin kamen zum Vergleich. Es zeigen die Spectren dieser, wie der anderen unten aufgeführten Körper keine irgendwie annähernd messbaren Absorptionsstreifen; wohl aber besitzen alle diese Verbindungen eine scharfe und gut messbare Grenze der Absorption, welche das brechbarere Ende ihrer Spectren verdunkelt. Um nun den Einfluss der Zuführung von Wasserstoff auf die Lage der Absorptionen zu erkennen, wurde diese Absorptionsgrenze bestimmt in den Spectren der Lösungen unten aufgeführter Körper, und zwar waren die Concentrationen der Lösungen so gewählt, dass die aufgelösten Gramme Substanz bei zwei mit einander zu vergleichenden Körpern sich verhielten wie die Moleculargewichte dieser Körper [1]). So enthielten bei den zum Vergleich kommenden Lösungen gleiche Volumina eine gleiche Anzahl von

[1]) Siehe E. Koch, Ann. d. Phys. u. Chem. 32, 167.

Molekeln, und bei Untersuchung dieser Auflösungen in gleicher Schichtendicke musste das Licht eine gleiche Anzahl Molekel der hydrirten, beziehungsweise nicht hydrirten Verbindungen passiren. Die Lage der Absorptionsgrenze gab demnach direkt Aufschluss über den Einfluss der Hydrirung auf die Lagerung der Absorptionen im Allgemeinen. Gemessen wurden:

Combination aus	Wellenlängen der Absorptions-grenzen
Diazobenzolchlorid + α-Naphtylamin	557.6
» + Tetrahydro-Naphtylamin	538.5
Diazobenzolsulfosaures Natron + α-Naphtol	562.2
» » + Tetrahydro-α-Naphtol .	505.6
Diazobenzolchlorid + α-Naphtol	534.6
» + Tetrahydro-α-Naphtol	492.9
Diazobenzolsulfosaures Natron + α-Naphtylamin	569.8
» » + Tetrahydro-α-Naphtylamin	532.3
Diazobenzolsulfonsäure + α-Naphtylamin	531.3
» + Tetrahydro-α-Naphtylamin . .	508.2

Aus diesen Messungen geht hervor, dass eine Addition von Wasserstoff zu einem organischen Farbstoff die Absorptionen im Spectrum desselben nach Blau hin verschiebt.

Was die Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Absorptionsspectrum im Allgemeinen anbetrifft, so sind dieselben identisch mit denjenigen zwischen Farbe und Zusammensetzung einer Verbindung; denn Farbe einer Substanz ist die Resultante des von der betreffenden Verbindung nicht absorbirten Lichtes. Untersucht man also einen Farbstoff in der Weise mittelst des Spectroskopes, dass man genau misst, welche Lichtarten von eventuell technisch verwendeten Lösungen des Farbstoffes durchgelassen werden und welche durch Absorption verloren gehen, so kann man an der Hand der oben und früher schon von dem Einen von uns mitgetheilten Gesetzmässigkeiten ziemlich genau voraussagen, wie die Farbe eines von der ersteren Verbindung durch Substitution abgeleiteten Derivates beschaffen ist. Besitzt zum Beispiel die Grundsubstanz im Spectrum einen Streifen, welcher das

Blau absorbirt, so wird durch Einführung von Methyl oder Aethyl ein Körper erhalten, in dessen Farbe mehr Blau und weniger Grün zur Wirkung kommt; hat dagegen die Muttersubstanz im Roth einen Absorptionsstreifen, so wird die Farbe derselben durch Aethylirung rother, indem der Streifen gegen Ultraroth hin verschoben wird. So ist die Beurtheilung, welchen Einfluss die Substitution eines Farbstoffes durch verschiedene Gruppen auf die Farbe desselben haben wird, an der Hand obiger Resultate nur dann eine zuverlässige, wenn man zuvor sich genau mit dem Absorptionsspectrum des Farbstoffes selbst bekannt gemacht hat. Derartige Anwendungen der Spectroskopie können der Farbentechnik sicherlich in vielen Fällen Nutzen bringen.

---

389. Theodor Koenig und Otto von der Pfordten: Untersuchungen über das Titan.

[Dritte Mittheilung [1]).]

[Aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Den Hauptinhalt unserer letzten Mittheilung über das Titan bildeten Versuche, welche die chemische Constitution eines der wichtigsten Titanmineralien, des Titaneisens, zum Gegenstande hatten. Dieselben führten zu dem Resultat, dass vom chemischen Standpunkte aus kein Grund vorliegt, von der aus der Analyse sich ergebenden Formel TiO_3Fe abzugehen, und in dem Mineral ein isomorphes Gemenge zweier Oxyde Fe_2O_3 und Ti_2O_3 zu sehen.

Zu der Beweisführung daselbst ist noch folgendes nachzutragen: Die Möglichkeit, dass sich Titansesquioxyd beim Auswaschen mit Säuren oxydiren könne [2]), ist nicht nur, wie geschehen, durch den Hinweis auf die Eigenschaften des Friedel- und Guérin'schen Ti_2O_3 zu widerlegen. Gegen eine solche Annahme sprechen auch die Eigenschaften des blauen Oxydes Ti_7O_{12} [3]), welches in der Mitte zwischen TiO_2 und Ti_2O_3 liegt; dasselbe oxydirt sich nicht an der Luft und ist in verdünnten Säuren völlig unlöslich. Da die Leichtigkeit der

---

[1]) Erste: Diese Berichte XXI, 1708; zweite: diese Berichte XXII, 1485.
[2]) Diese Berichte XXII, 1493.
[3]) von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 229.

Oxydabilität der Hydroxyde von den blauen, dem Ti_7O_{12} entsprechenden Niederschlägen gegen die sauerstoffärmeren TiO entsprechenden hin abnimmt (cfr. ebenda S. 234), so ist die Vermuthung berechtigt, dasselbe Gesetz werde auch bei den wasserfreien Oxyden gelten, d. h. Ti_2O_3 noch beständiger gegen Luft und verdünnte Säuren sein, als Ti_7O_{12}.

Es ist ferner bei der Reduction des Titaneisens im Schwefelwasserstoffstrom noch hervorzuheben, dass die theoretische Zunahme bei dieser Reaction (10.52 pCt.) vermindert wird durch die Abnahme des TiO_2 durch partielle Reduction; dieselbe entspricht der nachher gefundenen Zunahme des Titanoxydes beim Glühen um 0.97 pCt. Hiernach verbleibt theoretisch eine Zunahme von 9.55 pCt., mit welcher die experimentell gefundene Zunahme von 9.43 — 9.73 pCt. gut übereinstimmt. Dass sich aus Titansäure und Schwefelwasserstoff kein Schwefeltitan bildet, ist schon anderweitig von dem Einen von uns [1]) dargelegt. Endlich möge noch ein sinnentstellender Druckfehler berichtigt sein; diese Berichte XXII, 1492, Z. 19 von oben muss es heissen: »Da TiO_2 bei einer . . Hitze nicht völlig in Ti_7O_{12} übergeht«, statt »Ti_2O in Ti_7O_2«.

Unsere ganze Beweisführung in dieser Frage musste nothwendigerweise hauptsächlich negativ sein; sie wäre wesentlich erleichtert, wenn es gelänge, einfache und sichere Methoden zur Darstellung wasserfreier niederer Oxyde des Titans aufzufinden. Man kennt bis jetzt mit Sicherheit nur das schon erwähnte tief indigoblaue Oxyd Ti_7O_{12}, dem frühere Autoren die Formel Ti_3O_5 zuschrieben, und das man durch Reduction von Titansäure mit Wasserstoff erhält. Da, wie der Eine von uns unzweifelhaft feststellte [2]), bei dieser Reaction also nicht, wie man früher glaubte, Titansesquioxyd entsteht, so bleibt für dieses Oxyd nur die Bildungsweise von Friedel und Guérin [3]) übrig. Das dritte mögliche Oxyd, TiO, ist noch völlig unbekannt.

Aber auch für Ti_2O_3 mangelt es an einer wirklichen Darstellungsmethode, denn die oben erwähnte Reaction kann als solche nicht betrachtet werden. Beim Ueberleiten von Wasserstoff und Titantetrachloriddampf über Titansäure sollen sich bei sehr hoher Temperatur Kryställchen von Sesquioxyd bilden. Es entstehen aber dabei drei feste Körper: Titantrichlorid, Titanoxychlorid und Titansesquioxyd, welche mit Sicherheit nur sehr schwer getrennt werden können, da die beiden letzteren in Wasser unlöslich sind und von Reinigen durch Umkrystallisiren bei allen dreien keine Rede sein kann. Man ist darauf angewiesen, sie in verschiedenen Theilen der Röhre angelagert

---

[1]) von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. **234**, 272, Absatz 3.
[2]) Derselbe, Ann. Chem. Pharm. **237**, 228—232.
[3]) Ann. chim. phys. [5] 8, 24.

zu finden und mechanisch von einander zu trennen. Um überhaupt die Bildung von Ti_2O_3 zu erklären, müsste man, da Wasserstoff TiO_2 nicht so weit reducirt, annehmen, dass das aus der Einwirkung von Wasserstoff auf Titansäure unter Bildung von Ti_7O_{12} entstehende Wasser einen Theil des aus Wasserstoff und Titanchlorid gleichzeitig entstehenden Trichlorids in Sesquioxyd verwandelt habe. Aber die Autoren haben eine Entstehung von Ti_7O_{12}, die dazu nöthig ist, nicht beobachtet. Der ganze Versuch wurde von uns nur mit negativem Resultat bezüglich des Sesquioxydes wiederholt; die Reaction erscheint uns sogar als Bildungsweise zweifelhaft; als Darstellungsmethode aber völlig unbrauchbar.

Da die Beobachtung dieser Krystalle eine Hauptstütze der Auffassung des Titaneisens als Ti_2O_3 und Fe_2O_3 ist, so wird letztere auch dadurch entkräftet, dass es uns nicht, wie Friedel und Guérin, gelungen ist, die Sesquioxydkryställchen zu erhalten. Läge im Titaneisen wirklich Sesquioxyd, von der Natur gebildet, vor, so wäre damit auch die einfachste Darstellungsmethode dieses Körpers gegeben; aber es gelang eben auf keine Weise, denselben aus dem Mineral zu isoliren.

Da wir somit auf keinem bisher bekannten Wege zur Gewinnung des Ti_2O_3 gelangen konnten, um seine Eigenschaften zu studiren, so blieben nur neue Reductionsversuche übrig, um vielleicht zum Ziele zu gelangen. Da Wasserstoff auf Titansäure auch bei den höchsten Temperaturen so schwach reducirend wirkt, so musste zu einem energischen Reductionsmittel gegriffen werden. Bei einem solchen Process konnte möglicherweise auch das noch unbekannte Oxyd TiO erhalten werden.

Von den zahlreichen angestellten Versuchen haben diejenigen mit metallischem Natrium zu interessanten, wenn auch unerwarteten Ergebnissen geführt. Die Anwendung des Natriumdampfes als Reductionsmittel für feste Oxyde ist in der von uns angewandten Form neu; sie liefert jedoch keine freien Titanoxyde, sondern Verbindungen derselben mit Natriumoxyd.

Reduction der Titansäure mit Natrium.

Die Einwirkung dampfförmigen Natriums, welches in einer Wasserstoffatmosphäre mit Titansäure in Reaction trat, wurde in folgender Weise vorgenommen:

Zur Aufnahme des Natriums sowohl, als der zur Reduction gelangenden Substanz dienten ungelöthete Eisenschiffchen, welche vor dem Versuch durch Glühen im Wasserstoffstrom reducirt wurden und sich in einer Verbrennungsröhre befanden. Zuerst angewandte Porzellanschiffchen zerbröckelten nach der Operation. Nachdem durch

einstündiges Durchleiten von auf das sorgfältigste [1]) gereinigtem Wasserstoff der Apparat gänzlich von Luft befreit war, wurde in die Verbrennungsröhre das Schiffchen mit Natrium, welches vorher von den äusseren Oxydschichten gereinigt war [2]), eingeschoben und nun geglüht, bis das Natrium zu einer silberhellen Flüssigkeit geschmolzen war. Sodann wurde wieder erkalten gelassen und nun das andere Eisenschiffchen mit der zu reducirenden Substanz ebenfalls in die Röhre gebracht, so dass dasselbe direct an das Natriumschiffchen stiess. Nach Anfangs gelindem Erhitzen wurde die Temperatur bald bis zur Rothgluth gesteigert und darin zwei Stunden lang erhalten; fast die ganze Röhre wird während dieser Zeit durch das verdampfende Natrium schwarz. Alsdann liess man allmählich erkalten, dabei zeigte es sich, dass man noch gut zwei Stunden bei bereits völlig erkalteter Röhre das Reductionsproduct in der Wasserstoffatmosphäre liegen lassen muss, da dasselbe bei kürzerer Einwirkung des Wasserstoffs an die Luft gebracht, sofort verglimmt. Meist zeigt es sich, dass das Eisenschiffchen in der Röhre festgebacken ist, was ein Zerschlagen der Röhre nöthig macht, wobei grosse Vorsicht geboten ist. Aus der Röhre entfernt, wurde das Schiffchen mit Inhalt rasch unter Alkohol gebracht und sodann auf dem Filter, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, was lange dauert, mit absolutem Alkohol ausgewaschen und im Vacuum getrocknet.

Die so erhaltene Substanz war von schwarzgrauem Aussehen, nahm beim Glühen an der Luft ab (2.14 bis 5.28 pCt.) und zeigte einen Wassergehalt an (4.93 bis 2.58 pCt.).

Das Wasser entweicht erst zwischen 100 und 200°. Bis zu 100° behält die Substanz constantes Gewicht.

In verdünnten Säuren ist dieses Präparat unlöslich; in concentrirter Schwefelsäure löst sich fast Alles mit brauner Farbe auf, welche Lösung die von dem Einen von uns [3]) gefundene Rhodanreaction giebt. Um das TiO behufs eventueller titrimetrischer Bestimmung in Lösung zu bringen, wurde die Substanz sowohl mit concentrirter Schwefelsäure, als auch mit Salzsäure in einer Kohlensäureatmosphäre im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Dennoch trat jedesmal Oxydation zu Titansäure ein.

---

[1]) cfr. von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 229, 149.

[2]) Man kann auch beide Substanzen in einem Schiffchen zur Reaction bringen; das Ergebniss ist dasselbe, als wenn Titansäure nur mit Natriumdampf in Berührung kommt.

[3]) von der Pfordten, Ann. chem. pharm. 237, 221. Eine Verwechslung mit der Eisenreaction ist bei directem Vergleich nicht möglich; Eisen giebt eine rothe, Titanmonoxyd eine rein braune Farbe.

Wurde das Präparat nach dem Liegen unter Alkohol mit Wasser gewaschen, so enthielt es mehr Wasser, bis zu 11.03 pCt.

Von dem Gedanken ausgehend, dass, wenn man an Stelle der Titansäure das eine unserer Chloride, nämlich das am wenigsten Sauerstoff enthaltende $TiCl_3OH$ treten liesse, die Reaction vielleicht eine andere sein würde, liessen wir auch auf diesen Körper Natrium einwirken. Da hier mit dem Titan nur ein Sauerstoffatom verbunden ist, so liess sich die Entstehung von TiO in reinem Zustande erwarten.

Da sich mit dem Chlor Chlornatrium bildet, so musste hier stets mit Wasser gewaschen werden. Dabei liess sich alles Chlor entfernen, das zurückbleibende schwarze Product ergab jedoch ganz ähnliche Verhältnisse, wie das aus Titansäure erhaltene, einen Wassergehalt von 10.0—17.1 pCt. und eine Abnahme beim Glühen von 2.49—3.18 pCt.

Um einen tieferen Einblick in den Mechanismus der Reaction zu gewinnen, wurde versucht, das überschüssige Natrium nicht durch Auswaschen an der Luft zu entfernen, da der Verdacht nahe lag, die entstandenen Körper könnten durch den Luftzutritt während der lange dauernden Operation des Auswaschens verändert resp. oxydirt werden. Es wurde daher das überschüssige Natrium, nach dem raschen Ueberführen des Schiffchens in eine neue Röhre, im Wasserstoffstrom abdestillirt. Das so im Schiffchen zurückbleibende Product zeigte folgendes Verhalten:

Beim Glühen an der Luft nahm dasselbe nicht, wie die gewaschenen Producte, an Gewicht ab, sondern es zeigte eine geringe Gewichtszunahme von 1.20—3.25 pCt.

In dem beim Glühen entstehenden Gemenge von Titansäure und Natriumoxyd wurde das Verhältniss von Titan und Natrium bestimmt und gefunden: 1 Na : 1.90 Ti.

Am Auffälligsten ist das Verhalten dieses nicht ausgewaschenen Productes gegen verdünnte Säuren. Hierbei geht ein Theil des Titans unter *violetter Färbung der Flüssigkeit in Lösung*; der Rückstand ist **schwarz**.

Das ursprüngliche Product ist demnach ein Gemenge zweier Substanzen; einer, welche in verdünnten Säuren löslich ist, und einer unlöslichen. Von ersterer konnte lediglich das Verhältniss von Titan zu Natrium bestimmt werden, wie es in der violetten Lösung vorhanden war. Nach Oxydation derselben mit wenig Bromwasser wurden folgende Zahlen gefunden:

	I.	II.
Ti	13.76	14.37 pCt.
Na	19.90	19.40 »

Atom-Verhältniss von Ti zu Na: 1 : 3.01 und 1 : 2.85.

Der schwarze Rückstand zeigte beim Glühen eine Gewichtszunahme von 2.34 bis 3.11 pCt.

Es fragt sich nun, wie die hier vorliegenden Thatsachen am besten gedeutet werden können. Die wahrscheinlichste Erklärung der complicirten Beobachtungen scheint uns folgende:

Jedenfalls entsteht bei der Reaction zwischen Titansäure und Natrium kein einfaches Oxyd Ti_2O_3 oder TiO, das man durch Auswaschen auf einfache Weise rein erhalten könnte. Wahrscheinlich entsteht eine Verbindung von Titansesquioxyd mit Natriumoxyd, welche den Aluminaten (Verbindungen des Al_2O_3 mit Basen) an die Seite zu setzen wäre. Diese ist in verdünnter Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich; und sie besitzt wohl die Formel $TiO_3Na_3 = Ti_2O_3 + 3Na_2O$, da in der Lösung ein Verhältniss von 1 Ti zu 3 Na gefunden wurde. Die violette Farbe ist bekanntlich für die Sesquioxydstufe charakteristisch.

Ausserdem entsteht noch TiO, dessen Gegenwart die Rhodanreaction anzeigt. Endlich ist es wahrscheinlich, dass ein Theil der Titansäure unvollkommen angegriffen und nur wenig reducirt wird, in Folge einer Umhüllung durch die Reductionsproducte. Diese anreducirte Titansäure würde bei dem gebildeten TiO zurückbleiben und so bewirken, dass der Rückstand nach dem Ausziehen des TiO_3Na_3 nicht die für TiO berechnete Sauerstoffzunahme beim Glühen zeigt, sondern eine bedeutend geringere.

Wäscht man nun mit Alkohol oder Wasser, so wird das TiO_3Na_3 im ersteren Falle schwierig, im letzteren leicht zerlegt, und Natriumhydroxyd geht in Lösung, während Titansesquihydroxyd entsteht, nach der Gleichung:

$$2TiO_3Na_3 + 3H_2O = 2Ti(OH)_3 + 3Na_2O.$$

Dieses Hydroxyd ist, wie man bei seiner Darstellung aus Titansesquioxydlösungen beobachten kann, sehr leicht oxydabel [1]), indem unter Wasserstoffentwickelung Titansäure entsteht. Thatsächlich beobachtet man auch beim Auswaschen unserer Producte mit Alkohol oder Wasser ein Aufsteigen kleiner Gasbläschen. Völlig wird dasselbe nicht oxydirt, vielmehr enthält das ausgewaschene und getrocknete Product neben viel wasserhaltiger TiO_2 noch etwas $Ti(OH)_3$. Es ist daher noch schwarz und muss beim Glühen an der Luft etwas abnehmen, jedoch nicht soviel, als für reines $Ti(OH)_3$ berechnet wäre, was auch stets der Fall ist. Auch der Gehalt an Wasser entspricht dieser Annahme. Ausserdem ist ja in dem Product noch TiO enthalten, welches beim Glühen zunimmt und so die Zahlenresultate beeinflusst.

---

[1]) cfr. von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 226.

Sind diese Erwägungen richtig, so ist das Resultat dieser schwierigen Versuche die interessante Thatsache, dass sich Titansesquioxyd mit Basen (Natriumoxyd) zu Verbindungen vereinigen kann, welche durch Wasser rasch, durch Alkohol langsam zersetzt werden, indem Wasserstoff an Stelle des Natriums tritt und Hydroxyd entsteht.

Eine wesentliche Stütze für die Annahme einer Verbindung TiO_3Na_2 bietet das Studium der Einwirkung von Natrium auf Titaneisen [1]). Reducirt man nämlich letzteres in derselben Weise mit Natrium, so erhält man nach dem Auswaschen mit absolutem Alkohol ein in verdünnten Säuren vollkommen mit violetter Farbe lösliches Präparat. In dieser Lösung zeigt sich nach zwei Analysen ungefähr das Verhältniss:

$$Ti : Fe : Na : O = 1 : 1\frac{1}{2} : 1 : 3.$$

Die bei der Lösung dieses Productes zu bemerkende ziemlich starke Wasserstoffentwicklung lässt sich wohl auf beigemengtes überschüssiges Eisen zurückführen. Um dies zu ermitteln, wurde der entweichende Wasserstoff quantitativ bestimmt, wobei es sich zeigte, dass derselbe etwa einem halben Molekül Eisen entsprach. Da aber durch die Analyse $1\frac{1}{2}$ Moleküle Eisen gefunden wurden, so wird jedenfalls ein Molekül Eisen mit Titan in Verbindung sein, und es dürfte alsdann wohl angenommen werden, dass hier eine Verbindung von Titansesquioxyd mit Eisen und Natrium vorliegt. Die analytischen Zahlen lassen sich somit in folgender Formel ausdrücken:

$$TiO_3NaFe + \text{beigemengtes } \tfrac{1}{2}\,Fe.$$
$$(2TiO_3NaFe = Ti_2O_3, 2FeO, Na_2O.)$$

Für eine derartige, den Aluminaten entsprechende Bindung spricht auch der Umstand, dass das Präparat, nachdem das Alkali durch absoluten Alkohol ausgewaschen ist, mit demselben, auch nach längerem Stehen, keine alkalische Reaction mehr zeigt. Auf Wasserzusatz aber tritt sofort wieder stark alkalische Reaction und Zersetzung ein, wobei der Körper seine Löslichkeit in verdünnten Säure theilweise einbüsst.

Dass das aus Titansäure mit Natrium entstehende Product nur *theilweise*, das aus Titaneisen gewonnene völlig in verdünnter Schwefelsäure löslich ist, erscheint leicht begreiflich. Titansäure und Titansesquioxyd sind sicher unlöslich in verdünnten Säuren; von dem in reinem Zustande noch unbekannten TiO, dessen Gegenwart wir annehmen, ist dies höchst wahrscheinlich. Demnach kann nur eine

---

[1]) Aus einem künstlichen Gemenge von Titansäure und Eisenoxyd, in der Zusammensetzung des Titaneisens entsprechenden Mengen, wird dieselbe Verbindung erhalten.

Verbindung von Ti_2O_3 mit Basen sich in verdünnter Säure lösen; zur Bildung einer solchen ist im Titaneisen genügend Basis (FeO und Na_2O) vorhanden, während bei Titansäure sich nur ein Theil mit dem durch Reduction entstehenden Natriumoxyd verbinden kann, der andere anderweitig reducirt wird.

Dieses Resultat bietet eine neue Stütze für unsere Annahme über die Constitution des Titaneisens. Da Natrium Titansäure weiter zu reduciren im Stande ist, als bis zu Ti_2O_3, wie die bei den Versuchen mit Titansäure allein auftretende Rhodanreaction zeigt, so wäre zu erwarten, dass sich aus Titaneisen mit Natrium reichlich TiO bilden würde, wenn darin wirklich das Titan als Sesquioxyd vorhanden wäre. Dass dies nicht der Fall ist, vielmehr beim Titaneisen keine Rhodanreaction mit dem Product der Reduction erhalten wird, zeigt aufs Neue die Richtigkeit der Formel TiO_3Fe für dies Mineral.

Andererseits ist nach unseren Versuchen mit Natrium die Hoffnung, eine gute Darstellungsmethode für wasserfreie niedere Titanoxyde zu erhalten, ziemlich geschwunden. Wasserfreies Ti_2O_3 und TiO sind bis jetzt nicht mit Sicherheit darzustellen. Dagegen sind Salze und Hydroxyde beider Verbindungsstufen ziemlich gut bekannt; ja die Verbindungen der TiO-Stufe haben sich unerwartet beständig gezeigt. Die Untersuchungen des Einen von uns [1]) liessen jedoch noch eine Lücke, welche mit den folgenden Versuchen ausgefüllt ist.

Reduction auf nassem Wege.

Der gewöhnlichste Weg, um zu Lösungen niederer Verbindungsstufen aus den höheren bekannten zu gelangen, ist die Reduction der letzteren mit Zink und Säuren. Dieses Mittel ist auch schon vor längerer Zeit beim Titan angewendet worden und Pisani [2]) schlug sogar, ohne genügende Versuche zu Grunde zu legen, diese Methode zur quantitativen Scheidung und Bestimmung des Titans vor. Allein Rammelsberg [3]) gab an, dass die violette, aus Titansäurelösungen durch Zink zu erhaltende Lösung nur ein Zwischenoxyd enthalte, dem er die Formel Ti_3O_5 gab, übereinstimmend mit der damals für das feste blaue Oxyd angenommenen Formel. Dagegen gab ihm die grüne aus Kaliumtitanfluorid mit Zink und Salzsäure erhaltene Lösung auf Reduction zu Sesquioxyd stimmende Zahlen. Daraus geht hervor, dass man jedenfalls die Pisani'sche Methode ohne nochmalige genaue Prüfung dieser Verhältnisse nicht anwenden kann. Eine solche hatte auch der Eine von uns nicht vorgenommen, sondern seine Ver-

---

[1]) von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 217—228.
[2]) Compt. rend. 59, 301.
[3]) Jahresbericht für 1874, 280.

suche bezogen sich auf die Reduction mit Natriumamalgam, welche zur Anstellung von Reactionen geeignete Lösungen ergiebt, sich jedoch nicht zu quantitativen Versuchen eignet. Somit erschien das erneute Aufnehmen von Reductionsversuchen mit Zink von Interesse, auch in Hinblick auf ein etwaiges abweichendes Verhalten der Lösungen unserer neuen Chloride und solcher der Titansäure.

Es wurden deshalb Reductionsversuche angestellt mit

1) Lösung von Trichlorid $TiCl_3OH$.
2) » » Titansäure in Salzsäure (0.6320 in 100 ccm).
3) » » » » Schwefelsäure (0.4240 in 100 ccm).
4) » » Kaliumfluotitanat $TiFl_6K_2, H_2O$.

Die Reduction wurde in der bekannten Weise in einem mit einem Kautschuk-Ventil verschlossenen Kölbchen ausgeführt und hiernach, um den Zutritt der Luft während der titrimetrischen Operation gänzlich zu vermeiden, nach der von Zimmermann [1]) bei Chrom- und Uranverbindungen angewendeten Methode, der Inhalt des Kölbchens in überschüssige Permanganatlösung eingetragen. Sofort wurde überschüssige Ferroammoniumsulfatlösung zugegeben und mit Permanganat zurücktitrirt. Die Titration der salzsauren Lösungen wurde nach der Zimmermann'schen Methode unter Zusatz [2]) von Manganosulfat ausgeführt.

Bei dem Trichlorid, der salzsauren Titansäure und dem Kaliumfluotitanat ist das Gelingen der Reduction nicht abhängig von der Temperatur; denn sowohl in der Siedehitze als auch in der Kälte wurden die gleichen Zahlen erhalten. Bei der schwefelsauren Lösung aber zeigt sich ein Einfluss der Temperatur. Lässt man Zink auf diese Lösung einwirken, so reicht die sich hierbei erzeugende Wärme hin, um einen Theil der Titansäure auszuscheiden, welche alsdann nicht mehr weiter angegriffen wird. Durch Erwärmen auf dem Wasserbade wird diese Abscheidung noch vermehrt. Kühlt man aber während der ganzen Operation mit Eis, so bleibt die Lösung völlig klar, und nunmehr beweisen die gefundenen Zahlen für die Sauerstoffaufnahme, dass ebenfalls die Reduction bis zur Sesquioxydstufe vor sich gegangen ist.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 213, 304. Dieses Verfahren hat, wie es scheint, nicht genügend allgemeine Beachtung gefunden; so dürfte die von Raschig und Benas (Ann. Chem. Pharm. 228, 8) behandelte Frage nach den bei der Reduction von Kupfer- und Zinnverbindungen entstehenden Verbindungsstufen mit Sicherheit nur durch Anwendung des Zimmermann'schen Verfahrens zu entscheiden sein. Nur durch dasselbe lässt sich erkennen, wie weit der Einfluss der zutretenden Luft reicht, und ob man nicht bei Luftabschluss auf die Oxyde Cu_2O und SnO stimmende Zahlen erhält.

[2]) Diese Berichte XIV, 779.

Die dem Eisengehalt des Zinks entsprechende geringe Menge Kubikcentimeter Permanganat ist jedesmal von der Gesammtmenge abgezogen.

Berechnet für 1 Titan eine Sauerstoffaufnahme von 16.66 pCt.
1 ccm Kaliumpermanganat = 0.000258 g Sauerstoff.

	TiO_2	Kalium-permanganat	Sauerstoff-Procente
1. Trichlorid	0.3833 g	69.6 ccm	16.74
	0.2206	40.0	16.68
	0.2650	48.0	16.58
2. Salzsaure Titansäurelösung	0.1580	59.5—61.0	16.10—16.56
3. Schwefelsaure Titansäure-lösung	0.1060	41.1—41.3	16.54—16.69
4. Kaliumfluotitanat . . .	0.2798	33.6	16.64

Wurde das Reductionsproduct direct an der Luft titrirt und nicht in überschüssiges Permanganat eingetragen, so variirten die erhaltenen Procente Sauerstoff bei 1—3. von 8.64—15.71 pCt. Bei 4. (Kaliumfluotitanat) wurde auch bei diesem Verfahren 16.64 pCt. erhalten.

Es sind somit die Resultate Rammelsberg's insofern bestätigt, als beim Titriren an der Luft sich thatsächlich bei den Lösungen von Titansäure in Schwefelsäure eine geringere Reductionszahl ergiebt, woraus man auf Entstehung eines Zwischenoxydes schliessen könnte, wenn nicht bei Luftabschluss aus sämmtlichen angeführten Lösungen Sesquioxyd und darauf stimmende Zahlen erhalten würden. Da Rammelsberg das Verfahren des Eintragens in überschüssiges Permanganat, sowie die Titration in salzsaurer Lösung mit Manganosulfat nicht kannte, so sind seine Resultate und Schlüsse vollkommen begreiflich. Nach unseren Versuchen ist jedoch beim Titan kein Unterschied zwischen salz- und schwefelsaurer Lösung bezüglich der entstehenden Reductionsstufe, sondern nur bezüglich der Ausscheidung von Titansäure und der nachherigen leichteren Oxydation an der Luft.

Die Annahme des Einen von uns [1]), dass die Sesquioxydstufe des Titans, je nach ihrer Entstehungsweise in Lösung grüne oder violette Farbe besitzen kann, wurde demnach vollkommen bestätigt. Am beständigsten sind jedenfalls die grünen Lösungen aus dem Fluorid; denn an der Luft titrirt geben sie dieselben Zahlen, wie bei Luftabschluss.

Titansäure wird von Zink und Säuren unter allen Umständen zu Sesquioxyd reducirt; eine Ti_3O_5 und Ti_7O_{13} enthaltende violette

[1]) von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 224 ff.

Lösung entsteht dabei nicht. Das feste blaue Oxyd Ti_7O_{19}[1]) hat sonach unter den Lösungen kein Analogon.

Man könnte also Titan unter allen Umständen auch auf maassanalytischem Wege durch Reduction mit Zink und nachfolgende Permanganat-Titration bestimmen; die Bedingungen zu einer solchen Methode sind aus dem Mitgetheilten ersichtlich. Allein eine solche ist für das Titan, wie auch Classen[2]) mit Recht hervorhebt, von geringerem Interesse, da man wohl unter allen Umständen die gewichtsanalytische Bestimmung vorziehen wird. Dagegen sind die Verhältnisse bei der Reduction der Titansäure auf nassem Wege durch Zink nunmehr endgiltig festgestellt.

Endlich sei an dieser Stelle noch die Bestätigung einer Beobachtung angeführt, welche der Eine von uns früher mittheilte[3]) und die zunächst sehr auffällig erschien. Es ergab sich beim Studium der Titansulfide, dass Titandisulfid TiS_2 von trockener Kohlensäure zu Titansäure oxydirt wird. Als der Versuch mit nunmehr recht beträchtlichen Mengen Titansulfid wiederholt wurde, zeigte sich dieselbe Erscheinung. Es schied sich viel Schwefel ab; ein Auftreten von Schwefelkohlenstoff konnte jedoch nicht beobachtet werden. Nimmt man hierzu eine Angabe Thorpe's[4]), welcher nur aus feuchtem Schwefelkohlenstoff und Titansäure Sulfid erhalten konnte, während die völlig trockenen Substanzen ohne Einwirkung blieben, so scheinen die bezüglichen Verhältnisse folgendermaassen zu liegen:

Bei völliger Abwesenheit von Wasser entsteht kein Sulfid, denn Sulfid setzt sich mit trockener Kohlensäure um:

$$TiS_2 + 2\,CO_2 = TiO_2 + 2CO + 2S.$$

Ein etwas feuchter Schwefelkohlenstoff vermag aus Titansäure ein Sulfid zu erzeugen, jedoch keinen reinen einheitlichen Körper.

Mit diesen Versuchen haben die Untersuchungen über das Titan, welche Otto von der Pfordten vor fünf Jahren begonnen hatte[5]), ihren Abschluss erreicht.

---

[1]) von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 250.

[2]) Mohr's Lehrbuch der Titrimethode, herausgegeben von A. Classen, 6. Aufl. S. 254.

[3]) von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 234, 289.

[4]) Journ. chem. society 1885, 491.

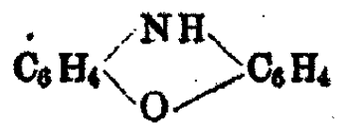
[5]) Diese Berichte XVII, 787.

390. L. Knorr: Synthesen in der »Oxazinreihe«.

[I. Mittheilung.]

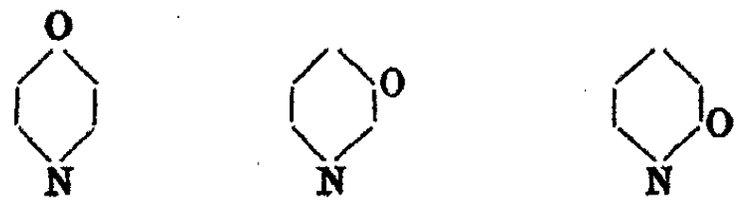
(Eingegangen am 7. August.)

Als »Oxazine« bezeichnet man eine Reihe von Farbstoffen [1]), welche sich von dem Chromogen



ableiten, das A. Bernthsen [2]) unlängst durch Erhitzen von *o*-Amidophenol mit Brenzcatechin dargestellt und als »Phenazoxin« bezeichnet hat.

O. Widman [3]) fasst in seiner Abhandlung »zur Nomenclatur der Verbindungen, welche Stickstoffkerne enthalten« den Begriff der »Oxazine« oder »Azoxine [4])« noch weiter, indem er die Definition giebt: »Azoxin bedeutet eine solche Verbindung, welche einen sechsgliedrigen, aus einem Stickstoff-, einem Sauerstoff- und vier Kohlenstoffatomen bestehenden, von 8 Bindungen zusammengehaltenen Kern enthält«. Er unterscheidet drei Klassen von Azoxinen, welche sich von den drei Kernen



ableiten lassen und bezeichnet diese Klassen als Pazoxine (Paraazoxine)-Mazoxine (Metaazoxine) und Oazoxine (Orthoazoxine). Das »Phenazoxin« Bernthsen's erhält nach seiner Bezeichnungsweise den Namen »Diphenpazoxin«.

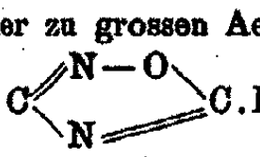
Widman reiht in die Klasse der Azoxine, wie mir scheint etwas gezwungen, auch complicirtere, schon länger bekannte Verbindungen ein, so z. B. das Anhydrid der *o*-Amidophenylgly-

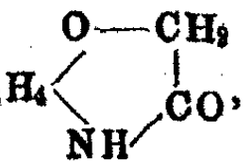
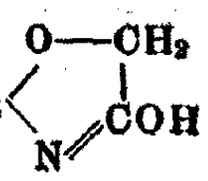
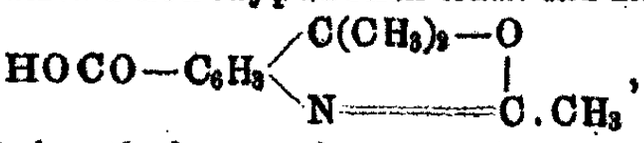
---

[1]) Zusammengestellt in der tabellarischen Uebersicht der künstlichen organischen Farbstoffe von G. Schultz und P. Julius, S. 68 und 69.

[2]) Diese Berichte XX, 942.

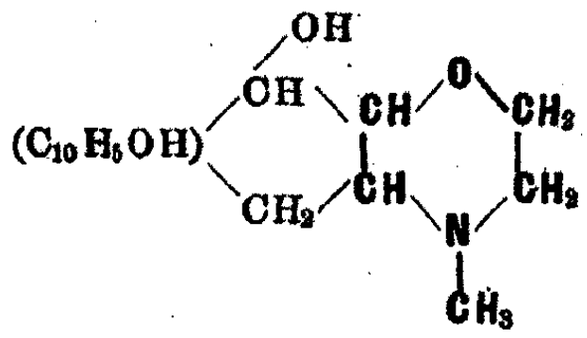
[3]) Journ. f. prakt. Chem., N. F., Bd. 38, S. 197.

[4]) Der Name »Azoxine« kann wegen seiner zu grossen Aehnlichkeit mit der von Tiemann für die Verbindungen  eingeführten Bezeichnung »Azoxime« zu leicht zu Verwechslungen führen. Ich glaube dass aus diesem Grunde der Name »Oxazine« vorzuziehen ist.

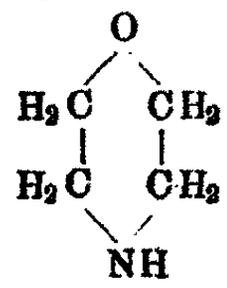
colsäure[1]),  , welches die Formel  und den Namen Phenoxypazoxin erhält und die Methylcumazonsäure[2]),  , welche er »Carboxyphentrimethylmazoxin« nennt.

Die Oxazine haben an Interesse bedeutend gewonnen, nach dem meine Studien über das Morphin[3]) es wahrscheinlich gemacht haben, dass diese wichtige Base und wohl auch andere dem Morphin nahe verwandte Alkaloïde als Oxazine aufgefasst werden müssen.

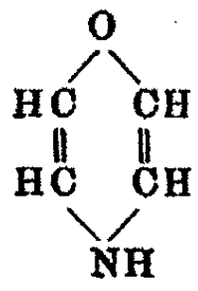
Die in der Formel



ausgedrückte Auffassung des Morphins, welche mir die bis jetzt bekannten Thatsachen am besten zu erklären scheint, stellt das Morphin als einen Abkömmling der hypothetischen Base



dar, welche zu dem einfachsten Oxazin



in derselben Beziehung steht, wie Piperidin zu Pyridin.

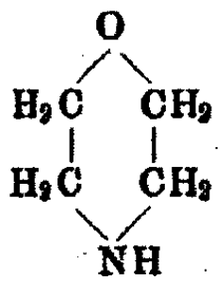
Ich betrachtete es als meine nächste Aufgabe die Existenzfähigkeit derartiger reducirter Oxazine durch die Synthese zu beweisen

---

[1]) Fritzsche, Journ. f. prakt. Chem., Bd. 20, S. 288.
[2]) Widman, diese Berichte XVI, 2577.
[3]) Diese Berichte XXII, 1113.

und damit eine weitere Stütze für meine Auffassung der Morphinconstitution zu gewinnen.

Meine Versuche in dieser Richtung haben mich in der That zur Gewinnung der obenerwähnten Base



geführt, welche ich mit dem Namen »Morpholin« bezeichne [1]).

[1]) Die Base wäre nach O. Widman's Nomenclatur als Tetrahydropazoxin zu bezeichnen. Ich habe mich nach reiflicher Ueberlegung nicht dazu entschliessen können den Principien der Widman'schen Nomenclatur zu folgen, da mir eine consequente Durchführung derselben in der Zunkunft als absolut unmöglich erscheint.

Zugegeben, dass ästhetische Anforderungen gegen die Rücksichten der Zweckmässigkeit zurücktreten müssen, so scheint mir doch mit Namen wie »Phenisoiazol« gewiss die Grenze desjenigen erreicht, was dem Ohre und der Zunge zugemuthet werden kann und bedenkt man nun, dass die Widman-schen Principien schon bei der Bezeichnung von verhältnismässig einfachen Verbindungen zu derartigen Missklängen führen, so muss man erwarten, dass eine consequente Durchführung dieses Systems in Zukunft geradezu sprachliche Ungeheuerlichkeiten hervorbringen wird. Man versuche nur Verbindungen wie z. B. die Harnsäure nach den Widman'schen Prinzipien zu benennen, so wird man zur Einsicht kommen, dass Widman's Nomenclatur nicht einmal zur Bezeichnung der bereits bekannten Substanzen ausreicht.

Solange nun nicht durch eine allseitige Uebereinkunft ein wirklich radicales und ausreichendes System der rationellen Namengebung geschaffen ist, scheint es mir am zweckmässigsten für die Repräsentanten grosser Klassen von Verbindungen wohlklingende und kurze, wenn auch nichtssagende Namen, womöglich mit neuen Stämmen zu wählen, und das Einreihen derselben in ein Nomenclatursystem einer späteren Zeit zu überlassen, in welcher der Umfang des fraglichen Gebietes besser überblickt werden kann.

Die alten wohlklingenden Namen Pyrrol, Pyridin, Chinolin u. s. w. erfüllen ihren Zweck einer raschen Verständigung gewiss besser als die rationellen Bezeichnungen, welche Widman an ihre Stelle setzt und zur Erklärung der Constitution einer solchen Verbindung besitzen wie ja unsere Formelsprache, die diesem Bedürfnisse in vollstem Maasse Rechnung trägt.

Man wird ja gewiss von einem Mathematiker nicht verlangen, dass er einen complicirten mathematischen Ausdruck statt durch die Formel in Worten wiedergeben soll. Ganz ebenso unmöglich scheint es mir die Constitution hochcomplicirter organischer Verbindungen mit vollkommener Durchsichtigkeit in dem Namen derselben auszudrücken. Ich glaube dass gerade dem Bestreben »die Namen so zu bilden, dass die Constitution ohne weiteres daraus gefolgert werden kann« ein grosser Theil der »argen Verwirrung« in unserer chemischen Nomenclatur zuzuschreiben ist.

Ich werde diese Base, die dem Piperidin in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften sehr nahe steht, demnächst ausführlich beschreiben; ich habe sie bis jetzt nur in geringer zur eingehenden Untersuchung nicht ausreichenden Menge erhalten.

Dagegen ist die Untersuchung einer Reihe von Derivaten des Morpholins bereits soweit abgeschlossen, dass ich schon heute darüber Bericht erstatten kann, um allen Collisionen auf diesem Gebiete vorzubeugen.

Das Morpholin stellt das innere Anhydrid des Dioxyäthylamins von Wurtz $HN<^{CH_2 . CH_2OH}_{CH_2 . CH_2OH}$ dar und konnte in der That aus dieser Base dargestellt werden.

Das Dioxäthylamin zeigt wenig Neigung zur Anhydridbildung. Es destillirt ohne Zersetzung und wird auch durch Condensationsmittel nur schwierig angegriffen.

Am besten gelingt die Umwandlung in das Morpholin in der Weise, dass man das Dioxäthylamin mit Salzsäure im Rohr auf circa 160° erhitzt und die Reactionsmasse mit Alkali kocht. Es destillirt dann aus der alkalischen Flüssigkeit das äusserst leicht flüchtige Morpholin mit den Wasserdämpfen ab. Aus dem Destillate stellt man durch Eindampfen mit Salzsäure zweckmässig das Hydrochlorat dar, aus dem man die Base nach bekannten Methoden leicht rein gewinnen kann.

Die Umwandlung des Dioxäthylamins in das Morpholin verläuft offenbar in 2 Phasen, die sich durch folgende Gleichungen illustriren lassen:

$$\text{I. } HN\begin{matrix}\diagup CH_2 . CH_2OH \\ \diagdown CH_2 . CH_2OH\end{matrix} + HCl = HN\begin{matrix}\diagup CH_2 . CH_2 . Cl \\ \diagdown CH_2 . CH_2 . OH\end{matrix} + H_2O$$

$$\text{II. } HN\begin{matrix}\diagup CH_2 . CH_2Cl \\ \diagdown CH_2 . CH_2OH\end{matrix} + K . OH = HN\begin{matrix}\diagup CH_2 . CH_2 \\ \diagdown CH_2 . CH_2\end{matrix}O + KCl + H_2O.$$

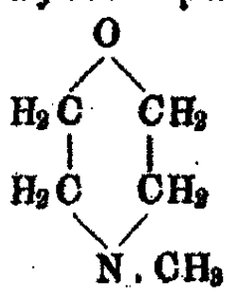
Es bildet sich erst das Chlorhydrin des Dioxäthylamins, dem durch das Alkali in der zweiten Phase der Reaction Salzsäure entzogen wird unter Bildung des Morpholins, in derselben Weise, wie dies bei der Umwandlung des Aethylenchlorhydrins in das Aethylenoxyd geschieht.

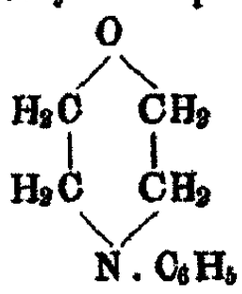
Wegen der Schwierigkeiten, welche die Isolirung des Chlorhydrins vom Dioxäthylamin bietet, habe ich hier die einzelnen Phasen der Reaction experimentell nicht verfolgt; dagegen konnte bei der später zu beschreibenden Umwandlung des Dioxäthylanilins $C_6H_5N\begin{matrix}\diagup CH_2 . CH_2 OH \\ \diagdown CH_2 . CH_2 OH\end{matrix}$ in das Phenylmorpholin $C_6H_5N\begin{matrix}\diagup CH_2 . CH_2 \\ \diagdown CH_2 . CH_2\end{matrix}O$

das Auftreten des Zwischengliedes $C_6H_5N<\begin{matrix}CH_2\,.\,CH_2Cl\\CH_2\,.\,CH_2OH\end{matrix}$ mit Sicherheit nachgewiesen werden, so dass kein Zweifel darüber walten kann, dass die Reaction sich in der That im Sinne der beiden oben angeschriebenen Gleichungen vollzieht.

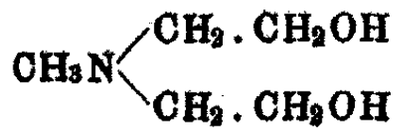
Ganz in derselben Weise wie das Morpholin aus dem Dioxäthylamin liessen sich das

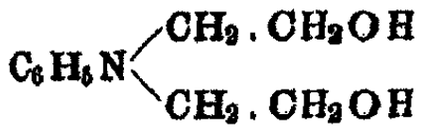
Methylmorpholin und Phenylmorpholin





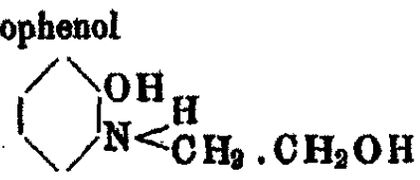
aus dem Dioxäthylmethylamin und Dioxäthylanilin:



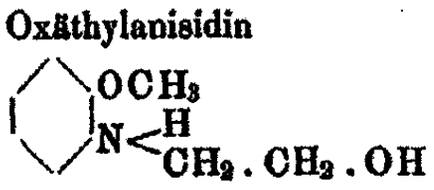


gewinnen.

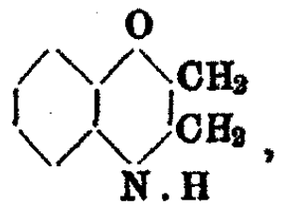
Das Oxäthylamidophenol



und besser noch das Oxäthylanisidin



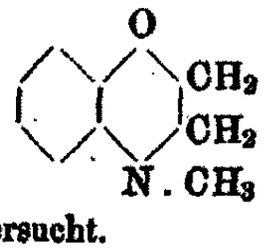
lieferten in analoger Weise die Base



welche ich als Phenmorpholin bezeichne.

Das Phenmorpholin steht zum Hydrochinolin in derselben Beziehung wie das Morpholin zum Piperidin, eine Analogie, die auch in den chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Basen zum Ausdruck kommt.

Von den Derivaten des Phenmorpholins habe ich bis jetzt nur das Methylphenmorpholin

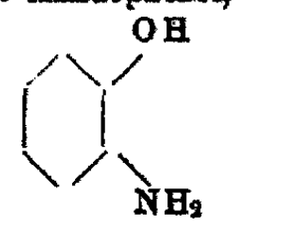
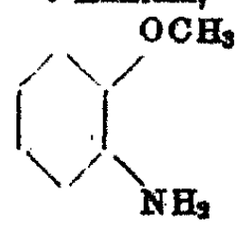
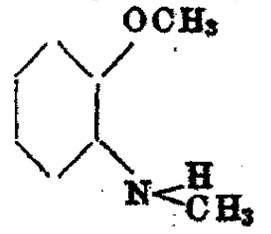


dargestellt und näher untersucht.

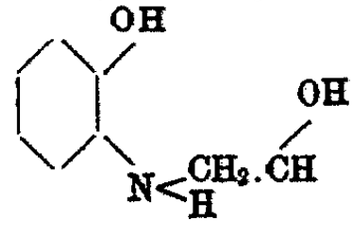
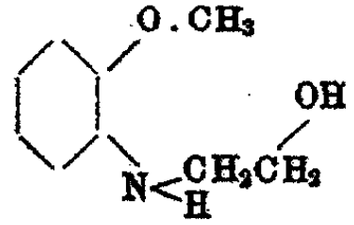
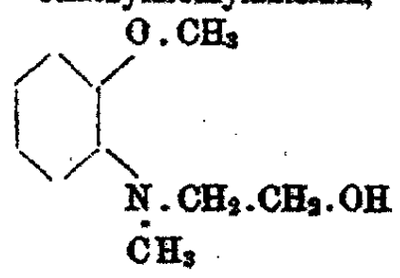
Es lässt sich mit guter Ausbeute aus dem Methylanisidin von **Mühlhäuser** [1]) darstellen.

Zur Gewinnung der Alkoholbasen, welche als Ausgangsmaterial zur Darstellung der Morpholinbasen in Verwendung kamen, bediente ich mich der bekannten Methode von **Wurtz**, nämlich der Einwirkung des Aethylenchlorhydrins auf die Aminbasen, welche auch bereits von **Ladenburg** mehrfach zur Gewinnung der **Alkine** benutzt worden ist.

Folgende Tabelle möge die Uebersicht über die verschiedenen Zwischenglieder erleichtern, welche von den Aminbasen zu den im Folgenden beschriebenen Morpholinbasen führen.

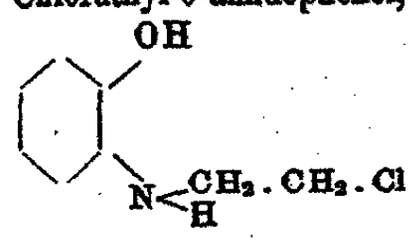
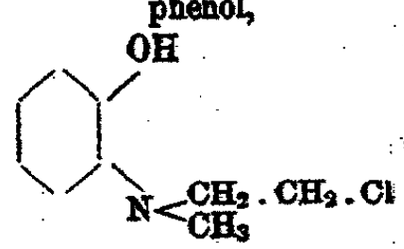
Methylamin, $H_3C.N<^{H}_{H}$	Anilin, $H_5C_6.N<^{H}_{H}$	*o*-Amidophenol, 	*o*-Anisidin, 	Methylanisidin, 

Durch Aethylenchlorhydrin übergeführt in:

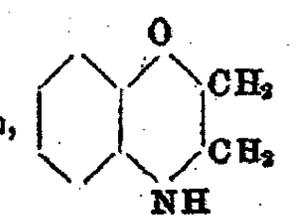
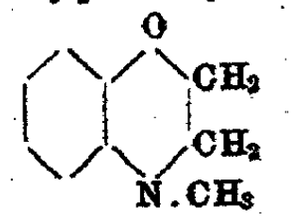
Oxäthylmethylamin, $H_3C.N<^{CH_2.CH_2.OH}_{H}$	Oxäthylanilin, $H_5C_6.N<^{CH_2.CH_2OH}_{H}$	Oxäthyl-*o*-amidophenol, 	Oxäthylanisidin, 	Oxäthylmethylanisidin, 
Dioxäthylmethylamin, $H_3C.N<^{CH_2.CH_2.OH}_{CH_2.CH_2.OH}$	Dioxäthylanilin, $H_5C_6.N<^{CH_2.CH_2.OH}_{CH_2.CH_2.OH}$			

[1]) Ann. Chem. Pharm. **207**, 247.

Durch Erhitzen mit Salzsäure übergeführt in:

Chloräthyloxäthylmethylamin, $H_3C.N<^{CH_2.CH_2.Cl}_{CH_2.CH_2.OH}$	Chloräthyloxäthylanilin, $H_5C_6.N<^{CH_2.CH_2Cl}_{CH_2.CH_2.OH}$	Chloräthyl-*o*-amidophenol, 	Chloräthylmethylamidophenol, 

Durch Kochen mit Alkali übergeführt in:

Methylmorpholin, $H_3C.N<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>O$	Phenylmorpholin, $H_5C_6.N<^{CH_2.CH_2}_{CH_2.CH_2}>O$	Phenmorpholin, 	Methylphenmorpholin, 

I. Synthese des Methylmorpholins.

Das

Oxäthylmethylamin

stellt das erste Glied in der Reihe dar, welche vom Methylamin zum Methylmorpholin führt.

Morley[1]) hat bereits vor neun Jahren die Darstellung dieser Base durch Einwirkung von Aethylenchlorhydrin auf Methylamin versucht, aber mit negativem Resultat. Es gelang ihm nur das schwer flüchtige Dioxäthyl-

[1]) Diese Berichte XIII, 222.

methylamin, das sich als Nebenproduct in geringer Menge bildet, in Form des Platinsalzes zu fassen. Das Oxäthylmethylamin musste er übersehen, da er alle flüchtigen Reactionsproducte durch Kochen der Reactionsmasse mit Silberoxyd verjagte.

Zur Gewinnung der Base diente mir folgendes Verfahren:

Aequivalente Mengen von Methylamin und Aethylenchlorhydrin werden in wässeriger Lösung 12—24 Stunden auf ca. 110° erhitzt. Die Reactionsmasse wird mit Salzsäure eingedampft und die concentrirte Salzlösung mit festem Kali destillirt. Es gehen zunächst beträchtliche Mengen unveränderten Methylamins über (etwa 1/3 der angewandten Menge), dann destillirt eine concentrirte, bei den von mir eingehaltenen Bedingungen ungefähr 30procentige Oxäthylmethylaminlösung über.

Die Ausbeute an Oxäthylmethylamin beträgt durchschnittlich 80 pCt. von der angewandten Methylaminmenge.

Aus der wässerigen Lösung scheidet Aetzkali die Base als in Wasser, Alkohol und Aether leicht lösliches Oel von starkem Aminbasengeruch ab, welches der Hauptmenge nach zwischen 130—140° destillirt.

Da die Base, ähnlich wie das Oxäthyldimethylamin, ausserordentlich schwierig vollständig vom Wasser befreit werden kann, so verzichtete ich auf die Reindarstellung und verwandte zur Darstellung des Dioxäthylmethylamins stets direct die oben erwähnte 30procentige Lösung.

Das Aurat der Base ist in Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt in wasserfreien Prismen, die zwischen 110—120° schmelzen.

	Berechnet für $C_3H_{10}NOCl.AuCl_3$	Gefunden I.	II.	
C	8.7	9.4	—	pCt.
H	2.4	2.6	—	»
Au	47.4	46.9	47.55	»

Dioxäthylmethylamin.

Zur Darstellung diente mir folgendes Verfahren:

Aequivalente Mengen Chlorhydrin und Oxäthylmethylamin wurden in wässeriger Lösung einige Stunden auf ca. 120° erhitzt. Die Reactionsmasse wurde durch feuchtes Silberoxyd entchlort und das Filtrat vom Chlorsilber im Fractionskolben eingedampft. Es destillirt mit den Wasserdämpfen eine geringe Menge Oxäthylmethylamin ab, dann geht das Dioxäthylmethylamin als dickes Oel zwischen 240 bis 265° über.

Die Ausbeute beträgt ungefähr 125 pCt. vom angewandten Oxäthylmethylamin.

Eine von 250—255° aufgefangene Fraction der Base gab folgende Analysenresultate:

	Berechnet für $C_5H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	50.4	49.5	49.6	pCt.
H	10.9	10.9	10.8	»
N	11.8	11.8	—	»

Das Dioxäthylmethylamin stellt ein zähes in Wasser sehr leicht lösliches, mit Wasserdämpfen nicht flüchtiges Oel dar. Sein Aurat und Chlorplatinat lösen sich ebenfalls sehr leicht in Wasser. Letzteres kann aus verdünntem Alkohol leicht krystallisirt erhalten werden. Dieses Salz hat offenbar Morley [1]) bereits unter den Händen gehabt.

Jodmethyl verbindet sich mit dem Dioxäthylmethylamin zu dem iodwasserstoffsauren Salz des

Dioxäthyldimethylammoniumhydroxyds.

Bequemer noch gewinnt man das Hydrochlorat dieser Base durch Erhitzen von Chlorhydrin mit dem leicht zugänglichen Oxäthyldimethylamin, das von Ladenburg aus Dimethylamin, von mir durch Spaltung des Methylmorphimethins mit Essigsäureanhydrid erhalten worden ist.

Das Aurat der Ammoniumbase krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 238°, die in heissem Wasser sehr leicht, in kaltem nur mässig löslich sind.

Analyse:

	Berechnet für $C_6H_{15}NO_2 . HCl . AuCl_3$	Gefunden
C	15.2	15.6 pCt.
H	3.4	3.4 »
Au	41.6	41.5 »

Das Chloroplatinat ist leicht löslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in kleinen Krystallen, welche 1 Molekül Wasser enthalten. Schmelzpunkt 217 bis 218°.

Analyse:

	Berechnet für $(C_6H_{15}NO_2 . HCl)_2PtCl_4 + H_2O$	Gefunden
H_2O	2.6	2.6 pCt.
Pt	28.0	27.7 »

Auch dieses Salz ist bereits von Morley [2]) dargestellt worden.

---

[1]) Diese Berichte XIII, 223.

[2]) Diese Berichte XIII, 224.

Zersetzung des Dioxäthyldimethylammoniumhydroxydes durch die Wärme.

Dampft man eine wässerige Lösung der Ammoniumbase (erhalten aus dem Hydrochlorat durch feuchtes Silberoxyd) zur Trockne ein, so zersetzt sich die Base wie es scheint in Oxäthyldimethylamin, Aldehyd und Wasser nach der Gleichung:

$$C_6H_{17}NO_3 = C_4H_{11}NO + C_2H_4O + H_2O.$$

Im Destillat konnte der Aldehyd durch den Geruch und die Reduction von ammoniakalischer Silberlösung, das Oxäthyldimethylamin durch Isolirung als Aurat nachgewiesen werden.

	Berechnet für $C_4H_{11}NO.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au	45.9	45.9 pCt.

1-Methylmorpholin [1]).

Darstellung: Dioxäthylmethylamin wurde mit rauchender Salzsäure zwölf Stunden auf 160° erhitzt.

Die saure Reactionsmasse wurde zunächst durch Destillation mit Wasserdampf von kleinen Mengen des symmetrischen Dichloräthans (Siedepunkt 85°) befreit, das sich stets als Nebenproduct bildet.

Aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit geht dann mit dem Wasserdampf das sehr leicht flüchtige Methylmorpholin rasch über. Durch Eindampfen des Destillates mit Salzsäure wird das Hydrochlorat der Base als krystallisirte, sehr zerfliessliche Masse erhalten.

Destillirt man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes über festem Aetzkali, so gewinnt man eine concentrirte Lösung der Base, aus der sich diese durch Kalistücke leicht und vollständig abscheiden lässt.

Nach dem Trocknen über Kali destillirt die Base völlig constant bei 117° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und ist nach dem Ergebniss der Analyse völlig wasserfrei.

	Ber. für $C_5H_{11}NO$	Gefunden
C	59.4	59.2 pCt.
H	10.9	11.1 »

Die Base erinnert in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften an das Methylpiperidin.

---

[1]) Die Stellung der substituirenden Reste in den Morpholinderivaten bezeichne ich mit den Zahlen 1—5 im Sinne des Schemas:

Sie mischt sich leicht mit Wasser, Alkohol und Aether, verbindet sich mit Jodmethyl energisch zu einem gut krystallisirenden Jodmethylat und giebt gut krystallisirende Salze.

Von den nahestehenden Oxäthylbasen unterscheidet sie sich scharf durch die Leichtigkeit, mit der sie sich schon durch Kalistücke völlig trocknen läsat und durch die Fähigkeit unzersetzt über Natrium zu destilliren.

Diese Eigenschaft der Base schliesst ihre Auffassung als Oxäthylvinylamin vollständig aus.

Das Hydrochlorat des Methylmorpholins krystallisirt aus absolutem Alkohol in zolllangen äusserst hygroskopischen Prismen vom Schmelzpunkt 205°.

Ber. für $C_5H_{11}NO.HCl$		Gefunden
Cl	25.8	25.8 pCt.

Das Chlorplatinat ist leicht löslich in Wasser und kommt aus verdünntem Alkohol in zarten Nadeln vom Zersetzungspunkt 199°.

Berechnet für $(C_5H_{11}NO.HCl)_2.PtCl_4$		Gefunden
Pt	31.75	31.7 pCt.

Das Aurat ist in Wasser schwerer löslich als die Aurate der nahestehenden Oxäthylaminbasen. Es krystallisirt aus der Lösung in heissem Wasser beim raschen Abkühlen in Nädelchen, beim langsamen Abkühlen in derben Prismen. Das Salz schmilzt bei ca. 183°.

Berechnet für $C_5H_{11}NO.HCl.AuCl_3$		Gefunden	
C	13.6	13.7	pCt.
H	2.7	3.1	»
Au	44.6	44.7 44.6	»

Das Jodmethylat des Methylmorpholins wird zweckmässig durch Zusammenbringen von Jodmethyl und Methylmorpholin in absolut ätherischer Lösung als weisser Niederschlag erhalten, der aus absolutem Alkohol in zolllangen Nadeln krystallisirt.

Ber. für $C_6H_{14}NOJ$		Gefunden
N	5.7	5.5 pCt.
J	52.3	52.3 »

Das Chlormethylat des Methylmorpholins aus dem Jodmethylat in der gebräuchlichen Weise dargestellt hinterbleibt beim Verdampfen seiner wässerigen Lösung als krystallinische Salzmasse.

Es liefert ein in Wasser leicht lösliches aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirendes Chlorplatinat und ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Aurat.

Berechnet für $C_6H_{14}NO.Cl.AuCl_3$		Gefunden
Au	43.2	43.3 pCt.

Zersetzung des Methylmorpholinmethylhydroxydes durch die Wärme.

Die durch feuchtes Silberoxyd entjodete Lösung des Methylmorpholinjodmethylates wurde im Destillirkolben eingedampft.

Die Zersetzungsproducte waren dieselben wie bei der Zersetzung des Dioxäthyldimethylammoniumhydroxydes, nämlich Aldehyd und Oxäthyldimethylamin.

Letzteres wurde als Aurat im Destillate nachgewiesen. Schmelzpunkt ca. 197°.

Analyse:

	Berechnet für $C_4H_{11}NO.HCl.AuCl_3$	Gefunden
Au	45.9	46.0 pCt.

Die Zersetzung verläuft demnach entsprechend der Gleichung:

$$C_6H_{15}NO_2 = C_4H_{11}NO + C_2H_4O.$$

Man kann sich diesen Zerfall des Methylmorpholinmethylhydroxydes wohl in der Weise erklären, dass sich zunächst, entsprechend der Bildung von Dimethyloxäthylamin:

$$(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH = CH_2$$

aus Methylpiperidinmethylhydroxyd, als Zersetzungsproduct die ätherartige Verbindung

$$(CH_3)_2N—CH_2—CH_2—O—CH=CH_2$$

bildet, welche nicht existenzfähig ist, sondern spontan und unter Wasseraufnahme in Dimethyloxäthylamin und Aldehyd zerfällt.

II. Synthese des Phenylmorpholins.

Das erste Glied der Reihe, welche vom Anilin zum Phenylmorpholin führt, ist das

Oxäthylanilin.

Diese Base ist bereits vor 16 Jahren von Demole[1]) durch Erhitzen von Aethylenoxyd mit Anilin erhalten und ziemlich eingehend untersucht worden.

Sie lässt sich bequem in folgender Weise bereiten:

Aequivalente Mengen Anilin und Chlorhydrin werden bei Luftabschluss einige Stunden auf 110° erhitzt.

Die Reactionsmasse stellt einen zähen hellen Syrup dar, der sich bei Luftzutritt braungelb färbt.

Beim Aufnehmen der Masse mit Wasser scheiden sich Flocken einer festen Substanz ab, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 162° krystallisirt und nach dem Ergebniss der Analyse zweifellos das Diäthylendianilin A. W. Hofmann's darstellt.

---

[1]) Diese Berichte VI, 1024.

Ber. für $C_{16}H_{18}N_2$		Gefunden
C	80.7	80.6 pCt.
H	7.6	7.8 »
N	11.8	11.8 »

Aus der wässerigen Lösung der Reactionsmasse setzt Kalilauge ein Basengemenge in Freiheit, das sich durch fractionirte Destillation in Anilin, Oxäthylanilin und wenig hochsiedendes Dioxäthylanilin zerlegen lässt.

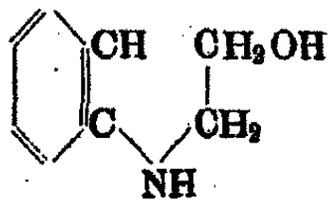
Das Oxäthylanilin, welches den Hauptbestandtheil des Basengemenges ausmacht, siedet bei 286° (Quecksilberfaden ganz im Dampf).

Analyse:

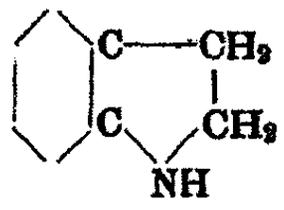
Ber. für $C_8H_{11}NO$		Gefunden
C	70.1	69.7 pCt.
H	8.0	8.2 »

Charakteristisch für die Base sind ihre stark reducirenden Eigenschaften, welche schon von Demole hervorgehoben worden sind.

Das Oxäthylanilin unterscheidet sich vom Hydroindol durch den Mehrgehalt eines Moleküles Wasser.



Oxäthylanilin



Hydroindol

Ich habe viele Versuche angestellt um durch condensirende Mittel die Base in das Hydroindol zu verwandeln. Dabei wurden stets geringe Mengen Indol erhalten, doch konnten die Bedingungen für eine einigermaassen glatte Umwandlung noch nicht ermittelt werden. Ich denke diese Versuche fortzusetzen.

Dioxäthylanilin.

Erhitzt man äquivalente Mengen Oxäthylanilin und Aethylenchlorhydrin unter Zusatz von etwas Wasser einige Stunden auf 110°, so resultirt ein dicker Syrup, aus dem durch Natronlauge unreines Dioxäthylanilin in Freiheit gesetzt wird. Die Base kann von der Mutterlauge durch Aufnehmen mit Aether leicht getrennt werden. Versucht man jedoch die ätherische Lösung mit Kalistücken zu trocknen, so scheidet sich die Base aus der Aetherlösung ab, da sie in absolutem Aether ziemlich schwer löslich ist.

Das Dioxäthylanilin destillirt bei gewöhnlichem Druck beinahe ganz unzersetzt, doch liegt sein Siedepunkt so hoch (über 350°), dass auf eine Reinigung durch fractionirte Destillation verzichtet und die rohe Base direct auf Phenylmorpholin verarbeitet wurde.

1-Phenylmorpholin [1]).

Erhitzt man das Dioxäthylanilin mit rauchender Salzsäure einige Stunden auf 160—180°, so enthält die Reactionsmasse eine chlorhaltige Verbindung, welche sich durch Abscheiden mit kalter Natronlauge und Ausschütteln mit Aether leicht isoliren lässt.

Da diese Verbindung bei der Destillation eine Umwandlung erleidet, so konnte ich sie bis jetzt nicht in reinem Zustande gewinnen.

Doch lassen sowohl der Chlorgehalt der unreinen Substanz, welcher annähernd der Formel $C_{10}H_{14}NO.Cl$ entsprechend gefunden wurde, sowie die Umwandlungen derselben keinen Zweifel darüber, dass sie das Chlorhydrin des Dioxäthylanilins:

$$C_6H_5.N<\begin{matrix}CH_2.CH_2.Cl\\CH_2.CH_2.OH\end{matrix}$$

darstellt.

Durch Kochen mit Natronlauge oder durch einfaches Erhitzen lässt sich die Verbindung leicht in das Phenylmorpholin respective in das Hydrochlorat dieser Base umwandeln.

Es ergeben sich daraus zwei Methoden zur Gewinnung des Phenylmorpholins aus dem chlorhaltigen Zwischenproducte: Entweder kocht man diese Verbindung eine Stunde lang mit Natronlauge am Rückflusskühler, destillirt dann das Phenylmorpholin mit Wasserdampf ab, sammelt es mit Aether und reinigt es durch Destillation; oder man unterwirft das Chlorid direct der Destillation. Es macht sich dabei sofort der Geruch nach Salzsäure bemerklich und zwischen 240—270° destillirt das Hydrochlorat des Phenylmorpholins als dickes Oel über, das nach Zusatz von etwas Aether beim Reiben erstarrt und durch Krystallisation aus Alkohol, dem man etwas Aether zugefügt, leicht in ganz reinem Zustande gewonnen werden kann.

Aus der Lösung des Salzes fällt Natronlauge sofort reines Phenylmorpholin aus.

Das Phenylmorpholin siedet um 270° und schmilzt bei 53°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Aether und leichtflüchtig mit Wasserdampf.

Die Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{13}NO$.

	Berechnet	Gefunden
N	8.6	9.0 pCt.

Analyse des Hydrochlorates:

	Ber. für $C_{10}H_{13}NO.HCl$	Gefunden
C	60.15	60.1 pCt.
H	7.0	7.4 »
Cl	17.8	17.9 »

Das Aurat des Phenylmorpholins fällt ölig, erstarrt zu Nadeln und zersetzt sich beim Kochen mit Wasser.

---

[1]) Siehe über die Nomenclatur die Bemerkung S. 2090.

III. Synthese des Phenmorpholins.

Oxäthyl-*o*-amidophenol.

Erhitzt man äquivalente Mengen von sorgfältig gereinigtem *o*-Amidophenol und Aethylenchlorhydrin mit Wasser einige Stunden auf 150°, so resultirt eine dunkle Lösung, welche nach dem Uebersättigen mit Soda an Aether ein Oel abgiebt, das der Hauptmasse nach zwischen 290—310° destillirt, sowohl in Säuren als in Alkalien löslich ist und ohne Zweifel das Oxäthylamidophenol darstellt.

Die Verbindung ist noch empfindlicher gegen oxydirende Einflüsse als das Amidophenol. Sie färbt sich an der Luft rasch dunkelbraun. Ich glaubte unter diesen Umständen auf die Analyse der Base verzichten zu können umsomehr, da die Analyse ihres beständigen Methyläthers, des Oxäthylanisidins, keinen Zweifel darüber lässt, dass in der leicht oxydablen Base in der That das Oxäthylamidophenol vorliegt.

Oxäthyl-*o*-anisidin.

Zur Gewinnung dieser Base erhitzte ich sorgfältig gereinigtes *o*-Anisidin mit der äquivalenten Menge Aethylenchlorhydrin im Einschmelzrohr 12—24 Stunden auf 115—120°. Die zähe, mit Krystallen durchsetzte Reactionsmasse wurde mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und die Lösung mit Natronlauge versetzt. Die abgeschiedenen Basen wurden in ätherischer Lösung mit Pottasche getrocknet und der fractionirten Destillation unterworfen.

Das Thermometer stieg rasch bis 280°, dann langsam bis 320°. Durch öfteres Fractioniren wurde eine Base vom Siedepunkt 295° (305° Quecksilberfaden ganz im Dampf) gewonnen, welche nach dem Ergebniss der Analyse reines Oxäthylanisidin darstellt.

	Ber. für $C_9H_{13}NO_2$	Gefunden
C	64.7	64.9 pCt.
H	7.8	7.9 »
N	8.4	8.5 »

Das Oxäthylanisidin stellt frisch destillirt ein dickes, farbloses Oel von der Consistenz des Glycerins dar, das sich an der Luft allmählich dunkel färbt, in Wasser schwer dagegen leicht in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich ist.

Die Base besitzt stark reducirende Eigenschaften. Sie reducirt z. B. Goldchloridlösung schon in der Kälte.

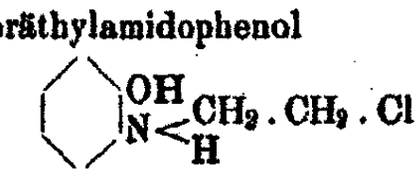
Phenmorpholin.

Erhitzt man das Oxäthyl-*o*-amidophenol oder dessen Methyläther das Oxäthylanisidin mit rauchender Salzsäure[1]) einige Stunden auf

[1]) Das rohe Oxäthyl-*o*-amidophenol löst sich in der Salzsäure mit blaugrüner, bei grossem Ueberschuss an Salzsäure mit schön kornblumenblauer Farbe.

160°, so erhält man eine hellbraune Lösung, die in beiden Fällen ein und dieselbe chlorhaltige Substanz enthält, welche sich aus der neutralisirten Lösung durch Aether isoliren lässt und sich beim Erhitzen unter lebhafter Reaction in salzsaures Phenmorpholin verwandelt und beim Kochen mit Natronlauge Phenmorpholin abdestilliren lässt.

Diese Reactionen lassen keinen Zweifel, dass die chlorhaltige Verbindung das Chloräthylamidophenol



darstellt.

Zur Gewinnung des Phenmorpholins kocht man diese Verbindung zweckmässig mit Natronlauge einige Zeit am Rückflusskühler und destillirt dann aus der alkalischen Flüssigkeit das Phenmorpholin mit Wasserdampf ab.

Dasselbe sammelt sich im Destillat in grossen Oeltropfen und kann leicht mit Aether isolirt und durch Destillation gereinigt werden.

Das Phenmorpholin siedet bei 268° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), stellt frisch destillirt ein farbloses, leicht bewegliches Oel von charakteristischem Geruch dar, das sich im Lichte bald roth färbt, und das in seinen Eigenschaften, namentlich in seiner Empfindlichkeit gegen Oxydationsmittel, an das Tetrahydrochinolin erinnert, dem es ja auch seiner Constitution nach nahe steht.

Analyse:

	Ber. für C_8H_9NO	Gefunden
C	71.1	71.2 pCt.
H	6.7	6.9 »
N	10.4	10.3 »

Das salzsaure Salz der Base ist sehr hygroskopisch; es krystallisirt aus der Lösung in absolutem Alkohol auf Zusatz einiger Tropfen Aether in Blättchen, welche unscharf bei circa 120° schmelzen.

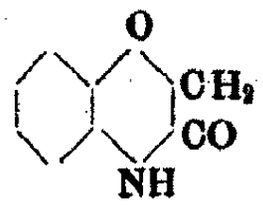
	Ber. für C_8H_9NO . HCl	Gefunden [1])
Cl	20.8	21.8 pCt.

Das Nitrosamin des Phenmorpholins gleicht dem Nitrosotetrahydrochinolin. Es zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise.

Dem Phenmorpholin kommt zweifellos folgende Constitutionsformel zu:

[1]) Der zur Chlorbestimmung verwandte Kalk war nicht absolut chlorfrei; daraus erklärt sich die geringe Differenz im Chlorgehalt.

Eine Base dieser Constitution will kürzlich W. v. Miller [1]) bei der Destillation des o-Amidophenylglycolsäureanhydrides von Fritzsche



über glühendem Zinkstaub gewonnen haben.

Hr. v. Miller hat dabei übersehen, dass derselbe Versuch bereits vor 2 Jahren von L. Duparc [2]) angestellt worden ist.

Duparc erhielt dabei aus »50 g der Anhydroverbindung nur etwa 1 g eines öligen Destillates, das wesentlich aus basischen Verbindungen und etwas Benzol besteht«.

Dieses Destillat soll nach Duparc und v. Miller neben Anilin eine »gegen 200°« siedende Base von der Formel C_8H_9NO enthalten.

Da an eine Trennung dieser Base vom Anilin durch fractionirte Destillation wohl nicht gedacht werden kann, so kann die Angabe, dass die Base die Zusammensetzung C_8H_9NO besitzt, nur als eine aus theoretischen Spekulationen hervorgegangene Vermuthung angesehen werden.

Auf keinen Fall kann das Phenmorpholin, das den Siedepunkt 268° besitzt in der fraglichen gegen 200° siedenden Base vorliegen.

IV. Synthese des 1-Methylphenmorpholins [3]).

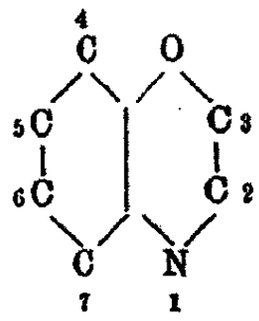
In gleicher Weise, wie sich das Phenmorpholin aus dem Anisidin gewinnen lässt, kann man auch das 1-Methylphenmorpholin aus dem Methylanisidin darstellen.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1717 und 1871.

[2]) Diese Berichte XX, 1943.

[3]) Die substituirenden Reste in den Derivaten des Phenmorpholins werde ich durch die Zahlen 1 bis 7 entsprechend dem Schema:



bezeichnen.

Ich zweifle nicht, dass sich dieses einfachste System mit der Zeit auch zur Bezeichnung anderer ringförmiger Verbindungen einbürgern wird.

Da die Ausführung der Synthese in beiden Fällen genau die gleiche ist, so kann ich mich hier auf die Beschreibung der Substanzen beschränken, indem ich auf die Angaben über die Gewinnung des Phenmorpholins verweise.

Das

Oxäthylmethyl-*o*-anisidin

siedet bei 290° (Quecksilberfaden ganz im Dampf) und gleicht in seinem Aussehen und in seinem Verhalten gegen oxydirende Einflüsse ganz dem Oxäthylanilin und Oxäthylanisidin.

Analyse:

	Ber. für $C_{10}H_{15}NO_2$	Gefunden
C	66.3	66.2 pCt.
H	8.3	8.2 »
N	7.7	8.2 »

Rauchende Salzsäure verwandelt die Base bei 160° ebenfalls in eine chlorhaltige Verbindung, welche zweckmässig durch Kochen mit Natronlauge in das

1-Methylphenmorpholin

übergeführt wird.

Diese Base siedet bei 261° (Quecksilberfaden ganz im Dampf), besitzt einen stechenden, an die Chinolinbasen erinnernden Geruch, ist leicht flüchtig mit Wasserdampf und gegen oxydirende Einflüsse ebenso empfindlich wie das Phenmorpholin. Eisenchlorid und salpetrige Säure färben die salzsaure Lösung intensiv roth. Goldchlorid und Platinchlorid werden durch die Base reducirt. Vom Phenmorpholin unterscheidet sich das Methylphenmorpholin durch sein Verhalten gegen salpetrige Säure und dadurch, dass es an der Luft, namentlich in wässriger Lösung, sofort eine charakteristische rosenrothe Farbe annimmt.

Analyse:

	Ber. für $C_9H_{11}NO$	Gefunden
C	72.5	72.1 pCt.
H	7.4	7.45 »
N	9.4	9.4 »

Das **Hydrochlorat** der Base krystallisirt aus absolutem Alkohol in kurzen, viereckigen Blättchen. Es schmilzt bei 162° und färbt sich dabei blaugrün.

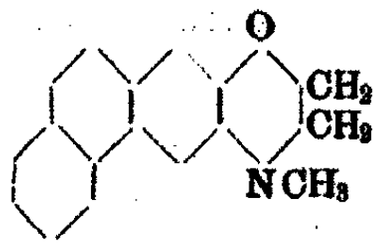
Analyse:

	Ber. für $C_9H_{11}NO.HCl$	Gefunden
Cl	19.15	20.00 pCt.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Synthesen werden sich nach verschiedenen Richtungen hin vervollständigen und erweitern lassen. So z. B. hoffe ich das Aethylenchlorhydrin durch das billigere Aethylenbromid ersetzen zu können. Ich zweifle nicht, dass die Reduction des Bromäthylenorthonitrophenoläthers[1]) z. B. zum Phenmorpholin führen wird.

Ein besonderes Interesse beanspruchen die Morpholine des Naphtalins und Phenanthrens, mit deren Darstellung ich beschäftigt bin.

Es ist möglich, dass in jener leicht oxydablen Base, welche von Gerichten und Schrötter[2]) bei der Zinkstaubdestillation des Morphins gewonnen haben und welche sie nach dem Platingehalt ihres Chlorplatinates für Phenanthrenchinolin zu halten geneigt waren, das Morpholin des Phenanthrens:



vorliegt.

In der That unterscheiden sich die Chlorplatinate beider Basen in ihrem Platingehalt nur unwesentlich.

Berechnet für Phenanthrenchinolinchlorplatinat, $(C_{17}H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$	Berechnet für Phenanthrenmorpholinchlorplatinat, $(C_{17}H_{15}NO.HCl)_2PtCl_4$
Pt 22.4	21.4 pCt.

Ich erfülle eine angenehme Pflicht, indem ich Hrn. Dr. H. Laubmann für seine äusserst werthvolle Unterstützung bei dieser Arbeit auch an dieser Stelle herzlichen Dank sage.

Würzburg, den 4. August 1889.

---

[1]) Weddige, Journ. f. prakt. Chem. 24 246.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 210, 399.

391. L. Knorr: Notiz zur Darstellung des Acetonylacetons aus dem Diacetbernsteinsäureester [1]).

(Eingegangen am 7. August.)

In diesen Berichten XXII, 169 habe ich eine einfache Vorschrift zur Gewinnung des Acetonylacetons aus dem Diacetbernsteinsäureester gegeben.

Durch Anfragen, die inzwischen an mich gerichtet wurden, bin ich darauf aufmerksam geworden, dass diese Vorschrift an Deutlichkeit einiges zu wünschen übrig lässt.

Ich halte es daher für geboten, meine Vorschrift in etwas ausführlicherer Weise zu wiederholen, umsomehr, als die Ausbeute an Acetonylaceton schon durch geringe Abweichungen in den Versuchsbedingungen wesentlich verschlechtert werden kann:

Man löst den Diacetbernsteinsäureester durch Schütteln in einer 3procentigen Natronlauge auf, welche genau die durch die Gleichung:

$$C_{12}H_{18}O_6 + 2\,NaOH = C_6H_{10}O_2 + 2\,C_2H_6O + 2\,NaHCO_3$$

verlangte Natronmenge, das ist auf 10 Theile Diacetbernsteinsäureester 3.1 Theile Natron enthält.

Wird diese Lösung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, so ist die Zersetzung des Diacetbernsteinsäureesters nach 4—6 Tagen beendet, und das Acetonylaceton kann nach dieser Zeit durch Kaliumcarbonat direct aus der Lösung abgeschieden werden.

Ein Ueberschuss an Alkalien ist sorgfältig zu vermeiden, indem schon bei Anwendung von 3 Molekülen Natriumhydroxyd auf 1 Molekül Diacetbernsteinsäureester nur mehr sehr wenig, bei Anwendung von 4 Molekülen Natron aber gar kein Acetonylaceton mehr gewonnen wird.

Hält man die richtigen Verhältnisse genau ein, so kann man, wie ich neuerdings gefunden habe, die Reaction ganz gut in einigen Stunden bei Wasserbadtemperatur beenden:

10 g Diacetbernsteinsäureester wurden im Kolben mit 100 ccm einer sorgfältig titrirten, genau 3procentigen Natronlauge übergossen. Der Kolben wurde mit einem Natronkalkrohr verschlossen und 2—3 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt.

Aus der erkalteten Lösung wurde das Acetonylaceton durch Kaliumcarbonat abgeschieden und die Lösung zweimal mit Aether, der über Acetonylaceton abdestillirt worden war, ausgeschüttelt.

---

[1]) Ich bemerke bei dieser Gelegenheit, dass sich der Diacetbernsteinsäureester auch durch Einwirkung von Chloracetessigester auf in Aether suspendirten Natriumacetessigester darstellen lässt. Die alte Methode: Einwirkung von Jod auf Natracetessigester ist indessen vorzuziehen.

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

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

Als Nebenproduct entsteht in geringer Menge der anisartig riechende Pyrotritarsäureester.

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

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

Würzburg, im August 1889.

---

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

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 10. August.)

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

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

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

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

In ähnlicher Weise sollen nun alle möglichen Basen untersucht werden.

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

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

---

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

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

Analogien zu dieser merkwürdigen Erscheinung, dass nämlich eine und dieselbe Atomgruppe auf eine andere sowohl schwächend wie verstärkend wirken kann, je nach der relativen Lage beider im Molekül, hat Ostwald in seiner umfangreichen Abhandlung [1]) über die Affinitätsgrössen organischer Säuren angeführt, und zwar zeigt sich diese Erscheinung gerade an den Oxybenzoësäuren noch einmal in anderer Weise: die Salicylsäure sowie die *m*-Oxybenzoësäure ergeben sich nach Ostwald's Versuchen über die Leitfähigkeit ihrer wässerigen Lösungen als stärker im Vergleich mit ihrer Muttersubstanz, der Benzoësäure, während die *p*-Oxysäure ganz merklich schwächer als diese ist, d. h. das Phenolhydroxyl kann je nach seiner Stellung sowohl verstärkend wie schwächend auf die Carboxylgruppe wirken.

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

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

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

---

[1]) Zeitschr. für physik. Chem. 3, 3—5.

393. Rudolph Fittig und Gordon Parker: Ueber die Condensation von Ketonsäuren mit zweibasischen Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 22. Juli.)

Die Versuche, über welche vor kurzem in Liebig's Annalen (Bd. 250, 166) ausführlich berichtet worden ist, liefern den Beweis, dass die β-Ketonsäuren sich mit zweibasischen Säuren leicht unter Austritt von 2 Molekülen Wasser vereinigen. Es war interessant auch das Verhalten von α-Ketonsäuren kennen zu lernen. Wir haben deshalb in der letzten Zeit auch die Brenztraubensäure in den Kreis der Untersuchung hineingezogen und dabei hat sich das interessante Resultat ergeben, dass die Reaction in ganz analoger Weise wie mit den Estern der β-Ketonsäuren verläuft.

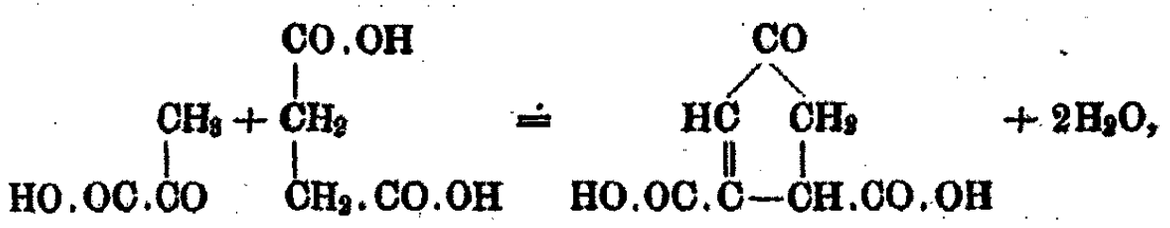
Ein Gemisch von gleichen Molekülen Brenztraubensäure, trocknem bernsteinsaurem Natrium und Essigsäureanhydrid reagirt schon bei 70—80°, ohne dass erhebliche Färbung eintritt; erwärmt man darauf weiter im siedenden Wasserbad, so färbt sich die Masse stark und nach einiger Zeit beginnt eine Entwicklung von Kohlensäure. Wir haben, um zunächst das Endproduct unter diesen Versuchsbedingungen zu gewinnen, so lange im Wasserbade erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte, dann die Masse mit viel Wasser versetzt und im Dampfstrom destillirt. Mit dem Wasser verflüchtigte sich, ausser der Essigsäure, in reichlicher Menge eine feste, in kaltem Wasser schwer lösliche Säure, die ohne Mühe aus dem Destillate abgeschieden und durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser rein erhalten werden konnte. Sie ist in kaltem Wasser wenig, in siedendem leichter löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in sehr grossen, dünnen, völlig farblosen und durchsichtigen Tafeln, die bei 94° schmelzen, schon bei gewöhnlicher Temperatur flüchtig sind, und einen starken, sehr charakteristischen Geruch besitzen.

Die Analyse ergab für diese Säure die Formel $C_6H_6O_3$. Sie ist also das nächst niedrige Homologe der Uvinsäure (Pyrotritarsäure) und darauf weisen auch alle ihre Eigenschaften hin. Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass das erste Product der Reaction die zweibasische Säure $C_7H_6O_5$ ist. Wir haben diese bis jetzt nicht isolirt, aber wir glauben, dass ihre Darstellung ohne alle Mühe gelingen wird, da ja während der Einwirkung der Beginn der Kohlensäureentwicklung scharf zu beobachten ist. Die Reaction ist also offenbar der zwischen Acetessigsäure und Bernsteinsäure völlig analog:

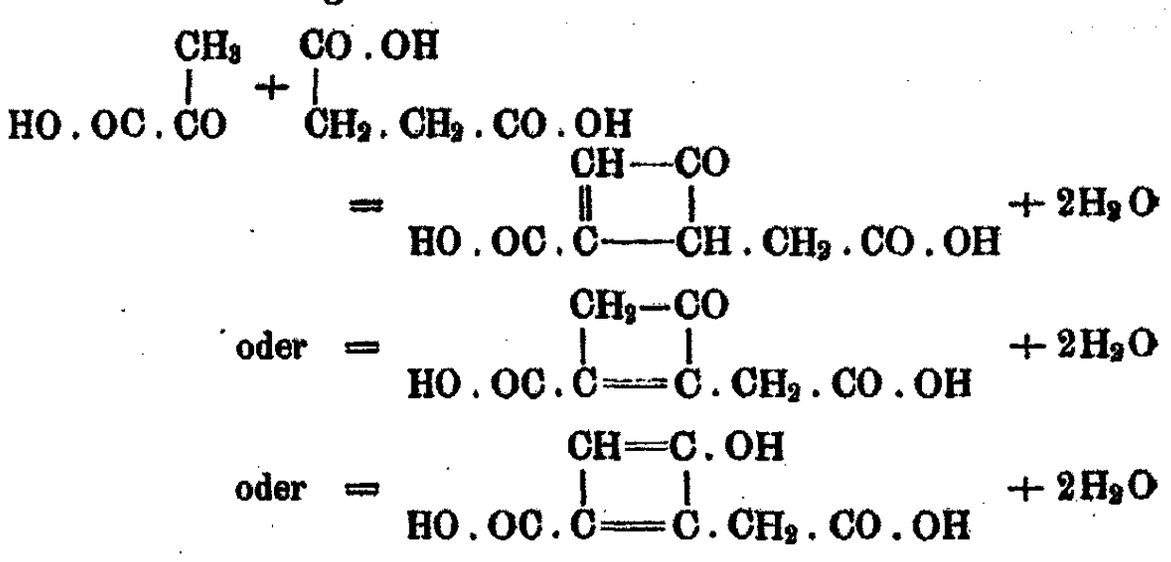
$$\underset{\text{Brenztrauben-säure}}{C_3H_4O_3} + C_4H_6O_4 = \underset{\text{neue zweibasische Säure}}{C_7H_8O_5} + 2H_2O$$

$$\underset{\text{Acetessigsäure}}{C_4H_6O_3} + C_4H_6O_4 = \underset{\text{Methronsäure.}}{C_8H_8O_5} + 2H_2O.$$

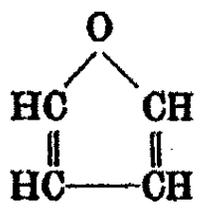
Die Betrachtungen, denen ich bisher den Vorzug gegeben habe[1]), erklären auch die Bildung dieser Säure in einfachster Weise:



aber es ist einleuchtend, dass die Reaction auch zu einem viergliedrigen Ring führen kann, wenn die eine Gruppe $CH_2.CO.OH$ der Bernsteinsäure ganz intact bleibt. Man hat dann



und es ist selbstverständlich, dass diese Betrachtungsweise auch bei den Condensationen der β-Ketonsäureester mit den zweibasischen Säuren zulässig ist. Wie aber aus diesem viergliedrigen Ring ein Furfuranring entstehen kann, wenn dem Furfuran wirklich die allgemein angenommene, aber nicht bewiesene Constitution:



zukommt, ist mir einstweilen nicht verständlich. Eine derartige Condensation oder Umlagerung, bei der eine vollständige Lösung einfach gebundener Kohlenstoffatome durch den Ketonsauerstoff stattfinden müsste, würde bis jetzt ohne jede Analogie dastehen. Es ist aber wohl zu beachten, dass alle diese Reactionen unter 100° stattfinden

[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 167.

und bei dieser niedrigen Temperatur doch wohl tiefgreifende Umsetzungen ausgeschlossen sind.

Wir werden diese Beobachtungen selbstverständlich eingehend verfolgen und versprechen uns von dem Studium dieser einfachen, so glatt entstehenden Verbindungen manche Aufklärung über die Körper der Uvinsäure- (Pyrotritarsäure-) Gruppe.

In der citirten ausführlichen Abhandlung in Liebig's Annalen habe ich S. 175 die Vermuthung ausgesprochen, dass die von uns aus Benzoylessigester und Bernsteinsäure erhaltene Phenuvinsäure auch aus dem Acetonylbenzoylessigester nach Paal entstehen werde. Ich möchte bei dieser Gelegenheit erwähnen, dass diese Vermuthung sich als richtig herausgestellt hat. Der aus Natriumbenzoylessigester und Monochloraceton dargestellte Ester liefert nach den Versuchen des Hrn. A. Colefax eine einbasische Säure, die in jeder Beziehung sich als identisch mit der Phenuvinsäure erwies. Die Ausbeute davon aber war eine recht geringe. F.

Strassburg, den 19. Juli 1889.

---

394. S. Levy und A. Curchod: Ueber die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Succinylobernsteinsäureäther.

(Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Genf.)

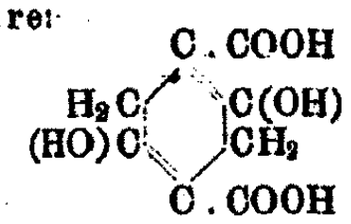
(Eingegangen am 12. August.)

Die von dem Einen von uns gemeinschaftlich mit Dr. A. Andreocci[1]) vor etwa einem Jahre ausgeführten Untersuchungen »Ueber das Verhalten des Succinylobernsteinsäureäthers gegen Phosphorpentachlorid« hatten eine in weissen Blättchen krystallisirende Säure vom Schmelzpunkt 272—275° kennen gelehrt, welche von uns als *p*-Dichlordihydroterephtalsäure, $C_6H_4Cl_2(COOH)_2$, angesprochen und in ihren Eigenschaften und Salzen, sowie in ihren Beziehungen zur *p*-Dichlorterephtalsäure, $C_6H_2Cl_2(COOH)_2$, eingehend studirt worden ist. Schon in der ersten über diesen Gegenstand veröffentlichten Mittheilung wurde darauf hingewiesen, dass die in Rede stehende *p*-Dichlordihydroterephtalsäure nicht das einzige, bei der Behandlung des Succinylobernsteinsäureesters mit Phosphorpentachlorid auftretende Product sei, vielmehr entsteht dabei noch, wie neuerdings

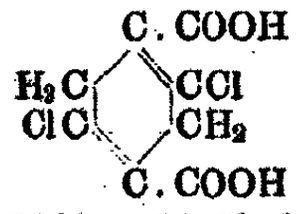
[1]) Diese Berichte XXI, 1463 und 1959.

gemachte Beobachtungen erwiesen haben, eine andere, chlorfreie und aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirende Verbindung stark saurer Natur, die nichts anderes als die bereits von Herrmann[1]) aus Succinylobernsteinsäureäther und Brom (in Schwefelkohlenstofflösung) erhaltene *p*-Dioxyterephtalsäure, $C_6H_2(OH)_2(COOH)_2$, ist.

Hiernach reagirt Phosphorpentachlorid in zweierlei Weise mit Succinylobernsteinsäureäther: erstens wirkt es sauerstoffentziehend und dafür chlorsubstituirend unter Bildung von *p*-Dichlordihydroterephtalsäure. Die Frage nach der Constitution dieser Säure in Bezug auf die Stellung der beiden doppelten Bindungen hängt natürlich eng mit derjenigen nach der Constitution des Succinylobernsteinsäureäthers zusammen; bei Zugrundelegung der für den Succinylobernsteinsäureäther wohl am wahrscheinlichsten Formel, in der die doppelten Bindungen die Stellungen $\Delta^{1.4}$ einnehmen, folgt für die gechlorte Dihydrosäure die Zusammensetzung einer *p*-Dichlor-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephtalsäure:



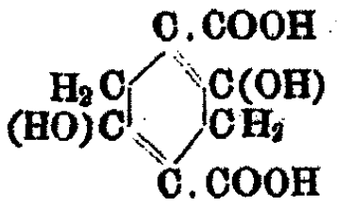
$\Delta^{1.4}$-Succinylobernsteinsäure.

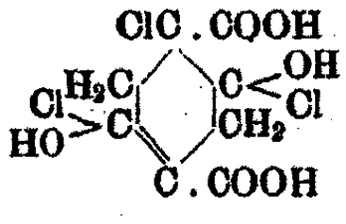


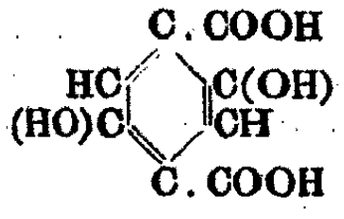
p-Dichlor-$\Delta^{1.4}$-dihydroterephtalsäure.

Als gechlorte $\Delta^{1.4}$-Dihydrosäure musste dieselbe bei der Reduction $\Delta^{1.4}$-Dihydroterephtalsäure liefern, und thatsächlich ist es uns gelungen, beim Innehalten der nachstehend angegebenen Bedingungen unter den Reductionsproducten der *p*-Dichlordihydroterephtalsäure A. v. Baeyer's $\Delta^{1.4}$-Dihydrosäure aufzufinden und als solche sicher nachzuweisen.

In zweiter Linie entzieht Phosphorpentachlorid dem Succinylobernsteinsäureäther Wasserstoff; die Umwandlung des Succinylobernsteinsäureäthers in die um zwei Wasserstoffatome ärmere Dioxyterephtalsäure (-*p*) mittelst Phosphorpentachlorid entspricht dem Verhalten dieses Aethers gegen Brom; auch in diesem Falle findet wahrscheinlich zuerst durch Aufnahme zweier Chloratome die Bildung eines unbeständigen Chloradditionsproductes statt, welches durch Abspaltung zweier Moleküle Salzsäure zwischen je zwei benachbarten Kohlenstoffatomen in Dioxyterephtalsäure übergeht[2]).







[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 328.

[2]) Vergl. Herrmann, diese Berichte XIX, 2229 und A. von Baeyer, Ann. Chem. Pharm. 245, 103.

In gleicher Weise wirkt Phosphorpentachlorid nun auch auf *p*-Dichlor-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäure ein, und man gelangt, gleichgültig, ob man von der freien Säure oder ihrem Methyläther ausgeht, zu Derivaten der zwei Wasserstoffatome weniger enthaltenden *p*-Dichlorterephtalsäure.

Der zu den nachfolgenden Versuchen dienende Succinylobernsteinsäureäther, dessen Darstellung aus Bernsteinsäureäther bei Anwendung von sehr fein vertheiltem Natrium und vermehrtem Alkoholzusatz auch nach neueren Beobachtungen von A. Jeanrenaud[1]) ohne allzu grossen Zeitaufwand durchführbar ist, und schon nach achttägigem Contact der Ingredienzien ohne Beeinträchtigung der Ausbeute erreicht wird, wurde in den früher (loc. cit.) angegebenen Mengenverhältnissen mit Fünffachchlorphosphor zusammengebracht, und das nach dem Abdestilliren der Chlorverbindungen des Phosphors restirende Oel durch Behandeln mit etwa dem 15fachen Volumen Wasser anfangs bei niedriger, schliesslich bis zur Siedehitze gesteigerten Temperatur zersetzt. Die beim Erkalten der filtrirten Lösung ausgeschiedenen und der bei weitem grössten Menge nach aus *p*-Dichlordihydroterephtalsäure bestehenden Krystallblättchen sind stets gelblich gefärbt und liefern erst nach wiederholter Krystallisation aus siedendem Wasser die seiner Zeit ausführlich untersuchte gechlorte Dihydrosäure farblos und rein.

Aus den vereinigten bräunlichgelb gefärbten Mutterlaugen isolirt man das zweite bei der Behandlung des Succinylobernsteinsäureäthers mit Phosphorpentachlorid entstehende Product, indem man dieselben stark einengt, die dabei ausfallenden dunkelgefärbten krystallinischen Massen in Alkohol, von welchem sie auch in der Siedehitze nur sehr schwer aufgenommen werden, löst, die alkoholische Lösung mit Wasser fällt, und nachdem dieses Reinigungsverfahren einige Male wiederholt ist, den aus der alkoholischen Lösung bei Zusatz von Wasser nunmehr als citronengelbes, amorphes Pulver sich absetzenden Niederschlag schliesslich aus sehr viel kochendem Alkohol krystallisirt. Bequemer und schneller gelingt die allerdings auch mit geringerer Ausbeute verbundene Reindarstellung dieses gelb gefärbten, in Sodalösung leicht löslichen Products, wenn man die aus den eingedampften Mutterlaugen gewonnenen krystallinischen Massen nach dem Abpressen mit wenig Eisessig in der Wärme behandelt, wobei die der Säure anhaftenden Verunreinigungen in Lösung gehen, die Säure selbst zum grössten Theil ungelöst zurückbleibt. Mit Wasser ausgewaschen und mehrere Male aus siedendem Alkohol krystallisirt, bildet sie tiefgelbe, glänzende Blättchen, die bei 300° noch nicht schmelzen. Die Sub-

[1]) Levy und Andreocci, diese Berichte XXI, 1464 und Jeanrenaud, ibid. XXII, 1282.

stanz erwies sich als chlorfrei und gab bei der Analyse auf die Formel $C_6H_6O_6$ stimmende Zahlen.

I. 0.2622 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.4637 g Kohlensäure und 0.075 g Wasser.

II. 0.1533 g der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0.2729 g Kohlensäure und 0.0418 g Wasser.

	Ber. für $C_6H_6O_6$	Gefunden I.	II.	
C	48.48	48.23	48.54	pCt.
H	3.03	3.17	3.03	»
O	48.49	—	—	»

Die Säure hat demnach die Zusammensetzung der Dioxyterephtalsäure, mit der sie auch in ihrem Verhalten und in allen Eigenschaften (hinsichtlich der geringen Löslichkeit in Wasser, Alkohol und Aether, der charakteristischen Fluorescenz ihrer Lösungen, der Veränderung, die sie durch Eisenchlorid erfährt) so genau übereinstimmt, dass über die Identität beider Verbindungen kein Zweifel obwalten kann. Die Ausbeute an Dioxyterephtalsäure beträgt ungefähr die Hälfte derjenigen an Dichlordihydroterephtalsäure; aus 25 g Succinyloberneteinsäureäther wurden 9—10 g reine gechlorte Dihydrosäure und etwa 4 g Dioxyterephtalsäure erhalten. — Andere Verbindungen als die genannten konnten wir aus dem beim Behandeln des Succinylobernsteinsäureäthers mit Fünffachchlorphosphor entstehenden Reactionsproducte nicht isoliren.

Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf *p*-Dichlordihydroterephtalsäure.

Bringt man bei 100° getrocknete *p*-Dichlordihydroterephtalsäure (20 g) mit Fünffachchlorphosphor (36 g) entsprechend 1 Molekül Dihydrosäure und 2 Molekülen Phosphorpentachlorid zusammen, so findet schon bei gewöhnlicher Temperatur Reaction statt, Ströme von Salzsäure entweichen, und das Gemisch nimmt dünnbreiige Beschaffenheit an. Sobald die Entwickelung von Salzsäure nachlässt, erhitzt man noch einige Zeit (etwa 6 Stunden) im Wasserbade, wobei die Einwirkung von Neuem unter Freiwerden von Salzsäure beginnt; der Kolbeninhalt färbt sich gelblichbraun und wird vollständig flüssig. Man destillirt darauf die Chlorverbindungen des Phosphors ab und unterwirft das rückständige syrupartige Liquidum der Destillation. Die Temperatur steigt rasch auf 275° und zwischen 275—295° geht unter Zersetzung und Abspaltung von Salzsäure eine schwere, anfangs farblose, am Ende der Destillation röthlichgelbe Flüssigkeit über, die in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Im Destillirkölbchen hinterblieb eine kohlige Masse. Aus 20 g *p*-Dichlordihydroterephtalsäure erhielten wir 6 g des festen Reactionsproducts, welches jedoch, wie die nähere

Untersuchung gezeigt hat, nicht einheitlich ist, sondern aus einem Gemenge zweier Körper besteht, nämlich dem Chlorür der *p*-Dichlorterephtalsäure und einer in Wasser und Sodalösung sehr leicht löslichen Säure; da letztere nur in sehr geringer Menge auftrat, konnte sie bisher nicht näher studirt werden.

Die Trennung beider Körper erfolgt durch Auskochen mit Ligroïn, von welchem die Säure nicht aufgenommen wird, während Dichlorterephtalsäurechlorür in Lösung geht und sich beim Verdunsten der Ligroïnlösung in schwach gelb gefärbten dickprismatischen Krystallen abscheidet. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Ligroïn werden sie leicht farblos erhalten und schmelzen dann zwischen 80.5 — 81°. Die Analyse der bei 50° getrockneten Substanz ergab der Formel $C_8H_2Cl_4O_2$ entsprechende Werthe.

I. 0.1511 g gaben 0.194 g Kohlensäure und 0.0105 g Wasser.

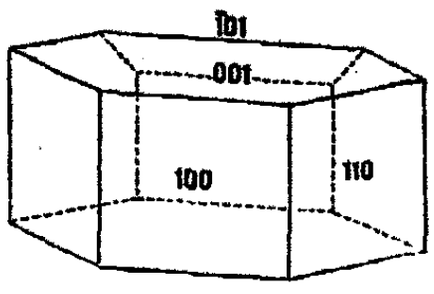
II. 0.19 g gaben mit Kalk geglüht 0.4019 g Chlorsilber = 0.0994 g Chlor.

	Berechnet für $C_6H_2Cl_2<^{COCl}_{COCl}$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	35.28	35.01	—	pCt.
H	0.73	0.77	—	»
Cl	52.20	—	52.31	»
O	11.79	—	—	»

Die stark lichtbrechenden, beim längeren Liegen an der Luft matt werdenden Krystalle des *p*-Dichlorterephtalsäurechlorürs hatten die HH. Le Royer und Duparc die Güte zu messen. Ihren Mittheilungen zufolge krystallisirt die Verbindung im »monosymmetrischen System«.

$$a : b : c = 1.8450 : 1 : 2.4024.$$

$$\beta = 101° 55'.$$



An den kleinen, durchsichtigen und farblosen prismatischen Krystallen sind die Flächen (100), (00$\bar{1}$), (110) gut entwickelt; die kleine Fläche (10$\bar{1}$) tritt nicht an allen Krystallen auf, während Fläche (10$\bar{1}$) an keinem der drei gemessenen Präparate beobachtet werden konnte.

	Beobachtet	Berechnet
(100) : (001)	= 68° 5'*	—
(100) : (110)	= 60° 1'	—
(001) : ($\bar{1}$01)	= 60° 9'	—
(001) : (110)	= 84°	84° 15'
($\bar{1}$10) : ($\bar{1}$01)	= 68° 33'	68° 49'

Mit Methylalkohol in der Wärme behandelt, liefert Dichlorterephtalsäurechlorür in quantitativer Ausbeute den gut krystallisirenden Methyläther der *p*-Dichlorterephtalsäure, dessen Schmelzpunkt bei 136°, also etwas höher liegt als er früher (l. c.) von uns angegeben ist. — Ammoniak erzeugt aus dem Chlorür das entsprechende Amid $C_6H_2Cl_2<^{CONH_2}_{CONH_2}$. Dasselbe entsteht, wenn in die ätherische Lösung des Chlorürs durch Kalk getrocknetes Ammoniakgas eingeleitet wird; es fällt dabei als amorphes, farbloses Pulver aus, welches auch in Benzol und Schwefelkohlenstoff unlöslich und von Wasser selbst in der Siedehitze nur in sehr geringer Menge gelöst wird; aus der wässerigen Lösung krystallisirt das Amid in farblosen Nädelchen, die bei 300° noch nicht schmelzen.

I. 0.1097 g gaben 0.1661 g Kohlensäure (die Wasserbestimmung ist verloren gegangen).

II. 0.0941 g gaben 0.1428 g Kohlensäure und 0.0237 g Wasser.

III. 0.1264 g gaben 0.1574 g Chlorsilber = 0.0389 g Chlor.

IV. 0.1524 g gaben bei 19° und 737 mm Druck 15.7 ccm Stickstoff.

	Berechnet für $C_8H_6Cl_2N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	41.20	41.29	41.38	—	—	pCt.
H	2.57	—	2.79	—	—	»
Cl	30.47	—	—	30.77	—	»
N	12.01	—	—	—	11.53	»
O	13.75	—	—	—	—	»

Wie nicht anders zu erwarten war, zeigt der Methyläther der *p*-Dichlordihydroterephtalsäure in seinem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid die grösste Aehnlichkeit mit der freien Säure und wird durch dieses unter Elimination der »beiden addirten« Wasserstoffatome in den Methyläther der *p*-Dichlorterephtalsäure übergeführt. Auf 1 Molekül des gechlorten Hydroäthers (4.5 g) verwendeten wir 2 Moleküle Fünffachchlorphosphor (7 g) und leiteten die bei gewöhnlicher Temperatur nicht eintretende Reaction durch Erwärmen des Gemenges im Wasserbade ein. Nach achtstündiger Digestion konnte die Einwirkung als beendet angesehen werden. Das von den Chlorverbindungen des Phosphors befreite Reactionsproduct wurde darauf destillirt, und der über 270° übergehende und in der Vorlage erstarrende Antheil aus heissem Ligroïn, in dem er nur sehr schwer löslich ist, krystallisirt. Die beim Erkalten der Ligroïnlösung ausgeschiedenen farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 136° konnten leicht als *p*-Dichlorterephtalsäuredimethyläther erkannt werden. Ueberdies bestätigte noch eine Elementaranalyse, dass diese Verbindung vorlag.

0.1355 g gaben 0.2275 g Kohlensäure und 0.0393 g Wasser.

Ber. für $C_6H_2Cl_2(COOCH_3)_2$		Gefunden
C	45.62	45.79 pCt.
H	3.04	3.25 »
Cl	26.99	— »

Reduction der *p*-Dichlordihydroterephtalsäure.

Dichlordihydroterephtalsäure wird von Natriumamalgam augenblicklich reducirt; dabei färbt sich die Flüssigkeit aber in Folge der Oxydation durch die Luft braun. In Folge dessen wurde der Versuch unter Einleiten von Kohlensäure und zwar in folgender Weise ausgeführt.

10 g Dichlordihydroterephtalsäure wurden in der gerade nöthigen Menge Natronlauge vom specifischen Gewicht 1.2 g gelöst, die Lösung mit 100 ccm Wasser verdünnt und unter häufigem Umschütteln 170 g 4 procentiges Natriumamalgam in grösseren Portionen und nicht zu grossen Zwischenräumen eingetragen, während gleichzeitig ein Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet wird. Auch unter diesen Umständen verschwindet die gechlorte Hydrosäure sehr schnell, und nach Verlauf einiger Stunden war eine gewisse Menge einer in Wasser sehr schwer löslichen Säure gebildet, die auf Zusatz von Salzsäure zu der vom Quecksilber abgegossenen und filtrirten Flüssigkeit als fast farbloser flockiger Niederschlag ausfällt. Nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen bei 110° bildet die Säure ein weisses amorphes Pulver, das bei 310° noch nicht schmilzt. Bei der Prüfung mit Silberlösung erwies sie sich frei von Chlor und gab bei der Elementaranalyse auf die Formel $C_8H_8O_4$ scharf stimmende Zahlen.

0.1214 g gaben 0.254 g Kohlensäure und 0.0508 g Wasser.

Ber. für $C_8H_8O_4$		Gefunden
C	57.14	57.06 pCt.
H	4.76	4.62 »
O	38.1	— »

Die so erhaltene Dihydroterephtalsäure zeigt in allen ihren Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit der von A. v. Baeyer aus Terephtalsäure gewonnenen und als $\Delta_{1.4}$ erkannten Dihydrosäure; um die Identität unseres Reductionsproducts mit $\Delta_{1.4}$ Dihydroterephtalsäure vollkommen sicher zu erweisen, wurde noch der Methyläther nach den Angaben A. v. Baeyer's dargestellt. Derselbe bildet sich leicht beim Erhitzen der getrockneten Säure (0.16 g) mit Fünffachchlorphosphor (0.4 g) und darauf folgendem Zersetzen der entstandenen klaren Lösung mit Methylalkohol. Durch Krystallisation aus Holzgeist gereinigt, besass der Aether sogleich den von A. v. Baeyer angegebenen Schmelzpunkt 130° und auch eine, allerdings nur mit wenig Substanz ausgeführte Elementaranalyse lieferte Zahlen, die zur Formel des Dihydroterephtalsäuremethyläthers stimmen.

0.095 g gaben 0.2118 g Kohlensäure und 0.0523 g Wasser[1]).

	Ber. für $C_6H_6(COOCH_3)_2$	Gefunden
C	61.22	60.84 pCt.
H	6.12	6.11 »
O	32.66	— »

Was die Ausbeute an $\Delta_{1.4}$-Dihydrosäure betrifft, so ist dieselbe keine günstige und hängt nach unseren Erfahrungen wesentlich von dem schnelleren oder langsameren Verlauf der Reduction ab. Trägt man die oben angegebene Menge Natriumamalgam auf einmal in die in Natronlauge gelöste Dichlordihydroterephtalsäure ein und kürzt die Dauer der Einwirkung möglichst ab, so erhält man etwa den sechsten Theil der angewendeten Dichlordihydroterephtalsäure an $\Delta_{1.4}$-Dihydrosäure; ändert man die Versuchsbedingungen derart, dass man das Amalgam nur allmählich zur Wirkung bringt, so verringert sich der Ertrag an Dihydrosäure erheblich und macht nur einige Decigramme aus (bei sechsstündiger Einwirkung des Amalgams gaben 10 g Dichlordihydroterephtalsäure nur 0.73 g $\Delta_{1.4}$-Dihydrosäure).

Diese ungemein geringe Ausbeute an $\Delta_{1.4}$-Dihydrosäure hat wahrscheinlich ihren Grund in der Bildung von β-Lactonen und anderen in Wasser leicht löslichen Producten, zu der die Anwesenheit der Chloratome Veranlassung giebt. (Vergl. A. v. Baeyer, Ann. Chem. Pharm. **245**, 167.) Und dann wird die $\Delta_{1.4}$-Dihydroterephtalsäure ja auch, wie es die kürzlich veröffentlichten Versuche A. v. Baeyer's dargethan, wenn auch nur langsam weiter reducirt und in die leicht lösliche Δ_2-Tetrahydrosäure umgewandelt.

Unter den in Wasser löslichen Verbindungen, die bei der Reduction der *p*-Dichlor-$\Delta_{1.4}$-Dihydrosäure auftreten, haben wir mit Sicherheit »Salicylsäure« nachgewiesen, aber es entstehen dabei noch andere, zum Theil chlorhaltige Körper, die wir noch nicht in reinem Zustande isoliren konnten. — Der in Wasser lösliche Theil des Reductionsproducts der *p*-Dichlor-$\Delta_{1.4}$-Dihydroterephtalsäure lässt sich den salzsauren Mutterlaugen durch Ausschütteln mit Aether entziehen und bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, das im Exsiccator über Schwefelsäure zum grössten Theil fest wird. Das auf Thonplatten gut abgepresste, krystallinische Product, welches noch Chlor enthält, erwies sich bei näherer Prüfung als nicht homogen und schmolz erst innerhalb eines Intervalls von 10 Graden (zwischen 145 — 155°). Verschiedene Versuche, demselben durch wiederholte Krystallisation aus siedendem Wasser eine einheitliche und scharf schmelzende Verbindung

[1]) Diese wie die vorhergehende Analyse hatte Hr. Dr. Andreocci die Freundlichkeit für uns auszuführen.

zu entziehen, hatten einen negativen Erfolg, und die aus der wässrigen Lösung abgeschiedenen Krystallnädelchen zeigten ebenso wie das ursprüngliche Gemenge keinen constanten Schmelzpunkt. Bei vorsichtiger Sublimation dieses Gemenges auf dem Sandbade verflüchtigte sich ein Theil in Form farbloser Nadeln, die in heissem Wasser leicht löslich sind und beim Erkalten der Lösung in langen, haarfeinen Nadeln ausfallen. Nach dem Umkrystallisiren aus Wasser schmolzen dieselben glatt zwischen 155—156° und waren analysenrein; sie erwiesen sich frei von Chlor und zerlegten Sodalösung unter Kohlensäureentwickelung. Ihre wässerige Lösung wird durch Eisenchlorid violett gefärbt und Brom erzeugt in derselben sofort einen weissen Niederschlag. Bei der Analyse wurden Zahlen gefunden, die zur Formel $C_7H_6O_3$ führten.

I. 0.1208 g der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0.2665 g Kohlensäure und 0.0496 g Wasser.

II. 0.1295 g gaben 0.2888 g Kohlensäure und 0.051 g Wasser.

	Ber. für $C_7H_6O_3$	Gefunden I.	II.
C	60.87	60.16[1])	60.86 pCt.
H	4.34	4.56	4.40 »
O	34.79	—	— »

Hiernach unterliegt es keinem Zweifel, dass eine Oxybenzoësäure, und zwar mit Rücksicht auf den Schmelzpunkt und die übrigen Eigenschaften »Salicylsäure« vorliegt.

Von einer genaueren Untersuchung der bei der Reduction der *p*-Dichlor-$\Delta_{1.4}$-Dihydroterephtalsäure entstehenden Nebenproducte haben wir bei der Kostbarkeit des Ausgangsmaterials Abstand genommen; bei unseren Versuchen lag uns hauptsächlich daran festzustellen, welche von den Dihydrosäuren A. v. Baeyer's der aus dem Succinylobernsteinsäureäther mittelst Fünffachchlorphosphor dargestellten *p*-Dichlordihydroterephtalsäure entspricht, und dieser Nachweis ist mit Auffindung der $\Delta_{1.4}$-Dihydrosäure erbracht.

Genf, im Juli 1889.

[1]) Etwas zu schnell gegangen.

395. R. Otte und H. v. Pechmann: Die Homologen des Diacetyls.

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

(Eingegangen am 7. August.)

Zur Erweiterung unserer Kenntnisse über die 1.2-Diketone der Fettreihe haben wir, wie bereits angekündigt [1]), einige Homologe des Diacetyls und des Acetylpropionyls dargestellt.

Als Ausgangsmaterial dienten ihre leicht zugänglichen Monoxime, die sogenannten Nitrosoketone, welche aus den entsprechenden im Methylen substituirten Acetessigäthern gewonnen wurden. Es ist klar, dass man auf diesem Wege nur zu solchen Homologen des Diacetyls gelangen kann, welche sich von demselben durch Veränderung der einen Acetylgruppe ableiten, während die andere unverändert bleibt. Die Zersetzung der Nitrosoketone, deren Isolirung im Allgemeinen umgangen werden kann, geschieht am besten durch Kochen mit verdünnter, ca. 15 procentiger Schwefelsäure nach dem früher beschriebenen Verfahren, wobei sich das Diketon mit den Wasserdämpfen verflüchtigt. Es ist zweckmässig, dabei nicht zu grosse Mengen auf einmal anzuwenden. Durch mehrfach wiederholtes Uebertreiben mit Wasserdämpfen wird das Diketon in den Destillaten angereichert, dann abgehoben, getrocknet und rectificirt. In einigen Fällen, namentlich bei den kohlenstoffreicheren Diketonen ist es nöthig, das Diketon zur Reinigung in Bisulfitlösung aufzunehmen und daraus durch successive Destillation mit Schwefelsäure und kohlensaurem Kalk abzuscheiden. Die durchschnittliche Ausbeute an Diketon beträgt 30—40 pCt. des angewandten substituirten Acetessigäthers.

Die von uns dargestellten Diketone sind wie das Diacetyl, gelbe, nicht erstarrende und unzersetzt siedende Oele von chinonartig stechendem, in der Regel gleichzeitig etwas süsslichem Geruch. Ihre Löslichkeit in Wasser nimmt mit steigendem Moleculargewicht ab. In ihren Reactionen verhalten sie sich meist wie Ketone und nur ausnahmsweise wie verdoppelte Säureradicale. Charakteristisch ist ihr Verhalten gegen folgende Reagentien. Mit verdünnten Alkalien bilden sie farblose Lösungen; beim Erwärmen werden sie gebräunt und, wie in zwei einzelnen Fällen [2]) nachgewiesen, in Chinone verwandelt.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2140.

[2]) Diese Berichte XXI, 1417. Die daselbst ausgesprochene Vermuthung, dass aus Acetylpropionyl neben Durochinon eines der beiden anderen theoretisch möglichen, damit isomeren Chinone entsteht, hat sich nicht bestätigt. Zwar erhält man durch Einwirkung von verdünntem Alkali oder Cyankalium auf

Durch die Einwirkung von alkoholischen Alkalien oder Cyankalium erleiden sie unter bestimmten, nicht genau festgestellten Bedingungen eine Spaltung in Säure und Aldehyd. Dafür spricht die Beobachtung, dass beim Erwärmen von Diacetyl und Cyankalium in Gegenwart von Alkohol neben Chinon der Geruch nach Essigäther auftritt. Beim Aufbewahren scheint eine analoge Veränderung einzutreten, denn Diacetyl nimmt nach längerer Zeit, namentlich in feuchtem Zustande, eine deutliche saure Reaction an. Diese Veränderung erinnert an die von Jourdan[1]) und später von Michael und Palmer[2]) beobachtete Spaltung des Benzils unter dem Einfluss von Cyankalium oder Blausäure und erfolgt vermuthlich nach der Gleichung:

$$CH_3 . CO . CO . CH_3 + H_2O = CH_3 . COOH + CH_3 . COH.$$

Durch Ammoniak werden die fetten 1.2-Diketone glatt in substituirte Glyoxaline verwandelt. Gegen Diazobenzolsulfosäure und fuchsinschweflige Säure verhalten sie sich ähnlich wie Aldehyde und Ketone, und zwar stellt die Geschwindigkeit, mit der diese Reactionen stattfinden, die beiden Diketone zwischen die beiden genannten Körperklassen. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure nimmt letztere eine bräunliche Färbung an; Diacetyl macht eine Ausnahme, insofern es rein blau färbt.

Zur näheren Charakterisirung der fetten 1.2-Diketone wurden ihre Verbindungen mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin dargestellt. Von denselben besitzen die Osazone insofern eine besondere Bedeutung, als sie einerseits vermöge der Osazonreaction[3]) zum

---

eine mit Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Diketons einen in orangegelben Blättchen krystallisirenden Körper vom Schmp. 205°. Derselbe ist jedoch keines der gesuchten Chinone, sondern ein Derivat des Durochinons. Dies folgt sowohl daraus, dass er aus Durochinon durch Erwärmen mit verdünntem, alkoholischen Natron entsteht, als aus der Möglichkeit, ihn durch Reductionsmittel in Hydrodurochinon und daraus durch Oxydation wieder in Durochinon überzuführen. Er scheint demnach ein zwischen Chinon und Hydrochinon stehendes Reductionsproduct des ersteren zu sein, ist jedoch verschieden vom Chinhydron des Durols, welches man durch Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Chinon und Hydrochinon in Form brauner Nadeln erhalten kann.

Ich berichtige ferner die Angabe, dass das aus Durochinon und Phenylhydrazin entstehende Product eine Verbindung dieser beiden Körper sei; es ist nichts anderes als Hydrodurochinon.

Endlich sei erwähnt, dass Durochinon bei der Destillation über erhitztem Zinkstaub nicht Durol, sondern ein Phenol liefert, welches nach Eigenschaften und Schmelzpunkt (116—117°) wohl Durenol ist. Pechmann.

[1]) Diese Berichte XVI, 658.

[2]) Amer. Journ. VII, 191.

[3]) Diese Berichte XXI, 2752.

Nachweis der Diketogruppe, andererseits durch Bestimmung des Schmelzpunktes zur Identification der einzelnen Diketone geeignet sind.

Methyläthyldiketon,

α-β-Diketopentan (Acetylpropionyl) $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_3$.

Der Beschreibung dieses Körpers[1]) fügen wir einige Beobachtungen über seine Hydrazone hinzu. Das Acetylpropionyl kann zwei verschiedene Hydrazone liefern, je nachdem die Hydrazingruppe an den dem Methyl oder dem Aethyl benachbarten Ketonkohlenstoff tritt. Wenn man bei dem Kohlenstoffatom des mit der Diketogruppe verbundenen Methyls zu zählen anfängt, so kann man ersteres als α-Phenylhydrazon, $\begin{matrix} CH_3.C=N.NHC_6H_5 \\ | \\ C_2H_5.CO \end{matrix}$, letzteres als β-Phenylhydrazon des Acetylpropionyls, $\begin{matrix} CH_3.CO \\ | \\ C_2H_5.C=N.NHC_6H_5 \end{matrix}$, bezeichnen.

Der von Japp und Klingemann[2]) aus Aethylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid dargestellte Körper (Schmp. 116—117°), für welchen dieselben nachgewiesen haben, dass er keine Azoverbindung sondern ein Hydrazon ist, kann nach seiner Bildungsweise dann nichts anderes als das β-Hydrazon sein. Die von dem Einen von uns aus dem Diketon und Phenylhydrazin erhaltene Verbindung ist davon verschieden, sie schmilzt bei 102—103°[3]) und wurde auf Grund dieser Verschiedenheit als α-Hydrazon angesprochen. Dieser Schluss verlor seine Berechtigung, als V. Meyer zwei isomere Monoxime des Benzils entdeckte. Die Isomerie der beiden Hydrazone brauchte jetzt nicht mehr auf der angeführten structurchemischen Verschiedenheit zu beruhen, sondern kann möglicherweise von derselben Art sein wie diejenige der beiden Benzilmonoxime.

Bei einer Isomerie der letzteren Art sollten nach Analogie mit den Beobachtungen V. Meyer's in der Benzilgruppe die beiden Hydrazone in einander überführbar sein. Wir haben uns vergeblich bemüht, eine solche Umwandlung zu bewerkstelligen und glauben darin eine Bestätigung der früheren Annahme über die Constitution des α-Hydrazons, Schmp. 102—103°, zu finden.

Zu demselben Resultate führen folgende Beobachtungen. Aus dem Nitrosoäthylaceton, $CH_3.CO.C(NOH).C_2H_5$, und Phenyl-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1412.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 247, 220.

[3]) Als Schmelzpunkt dieses Hydrazons ist früher irrthümlicherweise 96—98° angegeben worden; auch der Schmelzpunkt des Acetylpropionylosazons entspricht nicht der früheren Angabe, sondern liegt bei 166—167°.

hydrazin stellten wir das α-β-Hydrazoxim, $CH_3 . C(N . NHC_6H_5) . C(NOH) . C_2H_5$, dar und verwandelten es durch Abspaltung der Nitrosogruppe in das α-Hydrazon, $CH_3 . C(N . NHC_6H_5) . CO . C_2H_5$, über dessen Constitution nun gemäss seiner Entstehungsweise kein Zweifel herrschen kann. Dasselbe schmilzt bei 102—103° und erwies sich als identisch mit der direct aus Diketon und Phenylhydrazin dargestellten Verbindung.

Eine weitere Bestätigung endlich für die α-Stellung des Hydrazins in dieser Verbindung dürfte in der Beobachtung liegen, dass man aus derselben durch Einführung der Oximgruppe das bei 131—132° schmelzende α-β-Hydrazoxim, $CH_3 . C(N . NHC_6H_5) . C(NOH) . C_2H_5$, und nicht das davon verschiedene β-α-Hydrazoxim, $CH_3 . C(NOH) . C(N . NHC_6H_5) . C_2H_5$, erhält, welches wir zur Controlle aus dem von Claisen und Manasse[1]) entdeckten Nitrosodiäthylketon, $CH_3 . C(NOH) . CO . C_2H_5$, dargestellt haben.

Acetylpropionyl-α-β-Hydrazoxim, $\begin{matrix} CH_3 . C = N . NHC_6H_5 \\ | \\ C_2H_5 C = NOH \end{matrix}$.

Die Bildung dieses wie aller Hydrazoxime verläuft glatt, wenn man die berechnete Menge Phenylhydrazin auf das Monoxim einwirken lässt. Versucht man dagegen umgekehrt die Oximgruppe mittels Hydroxylamin in ein Ketohydrazon einzuführen, so erhält man ein Gemenge von Hydrazoxim, Osazon, Dioxim und unverändertem Hydrazon.

Zur Darstellung des Hydrazoxims bringt man demnach Aethylnitrosoaceton in verdünntem Alkohol mit der molecularen Menge essigsauren Phenylhydrazins zusammen, worauf sich der Körper allmählich krystallinisch abscheidet. Zur Reinigung wird er aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Schmp. 131.5°.

Ber. für $C_{11}H_{15}N_3O$	Gefunden
N 20.5	20.6 pCt.

Löst man den Körper in der vierfachen Menge Alkohol und versetzt mit 1—2 Theilen rauchender Salzsäure, so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher nach $^1/_4$stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad in Lösung geht. Nach dem Erkalten fällt durch Wasser ein Gemenge von Hydrazon und Hydrazoxim aus, welches zur Trennung in alkoholischer Lösung mit Natronlauge und dann mit viel Wasser versetzt wird. Dadurch wird das Hydrazon in gelben Flecken abgeschieden, während das unveränderte Hydrazoxim in Lösung bleibt. Durch unmittelbare Behandlung mit wässerigem Alkali ist eine Trennung unmöglich, weil das Hydrazoxim sich nur schwierig darin auflöst. Das Hydrazon schmilzt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bei 102—103°.

[1]) Diese Berichte XXII, 528.

Acetylpropionyl-β-α-Hydrazoxim, $\begin{matrix} CH_3.C=NOH \\ | \\ C_2H_5.C=N.NHC_6H_5 \end{matrix}$.

Dieser Körper wurde aus dem erwähnten Nitrosodiäthylketon und Phenylhydrazin dargestellt und aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt. Schmp. 128°. Dem isomeren Hydrazoxim in allen Eigenschaften gleichend.

Ber. für $C_{11}H_{16}N_2O$		Gefunden
N	20.5	20.8 pCt.

Methylpropyldiketon,

α-β-Diketohexan (Acetylbutyryl) $CH_3.CO.CO.CH_2.CH_2.CH_3$.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Diketons, das Nitrosopropylaceton[1]), $CH_3.CO.C(NOH).C_3H_7$, wurde aus dem Propylacetessigäther[2]) nach dem üblichen Verfahren dargestellt. Für die Verseifung dieses Aethers, sowie seiner höheren Homologen haben wir es zweckmässig gefunden, immer 2—3 Moleküle Aetznatron in 3procentiger Lösung anzuwenden und mittelst Durchsaugens eines kohlensäurefreien Luftstromes die Flüssigkeit in dauernder Bewegung zu erhalten. Unter diesen Bedingungen ist in der Regel nach 24 Stunden alles in Lösung gegangen, und die sonst manchmal recht träge fortschreitende Verseifung des Aethers so gut wie beendet. Bei vorsichtigem Nitrosiren und sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser scheiden sich die Nitrosoketone häufig theilweise krystallinisch ab, der Rest bleibt in Lösung und kann ohne Weiteres auf Diketon verarbeitet werden.

Das Acetylbutyryl, von welchem wir so 50 pCt. von der theoretischen Ausbeute erhielten, ist ein gelbes Oel von chinonartig stechendem, aber zugleich süsslichem Geruch. Sdp. 128°.

Ber. für $C_6H_{10}O_2$		Gefunden
C	63.2	63.1 pCt.
H	8.8	8.8 »

Das specifische Gewicht beträgt $\frac{d\ 19^0}{d\ 4^0} = 0.9343$. Es ist in Wasser schwerer löslich als seine niedrigen Homologen.

α-Hydrazon, $\begin{matrix} CH_3.C=N.NHC_6H_5 \\ | \\ C_3H_7.CO \end{matrix}$. Wir bezeichnen die aus dem Diketon und Phenylhydrazin entstehende Verbindung als α-Hydra-

---

[1]) Treadwell, diese Berichte XIV, 2159.

[2]) Die Ausbeute an den substituirten Acetessigäthern wird nach unseren Erfahrungen um 8—12 pCt. erhöht, wenn man, abweichend von dem gebräuchlichen Verfahren, die Lösung des Natriumalkoholates langsam zu der auf dem Wasserbad erhitzten Mischung von Acetessigäther und Jodalkyl zutropfen lässt.

zon, weil sie einerseits sich als identisch mit dem aus dem α-β-Hydrazoxim durch Hydroxylaminabspaltung entstehenden Körper, anderseits als verschieden von dem unten beschriebenen β-Hydrazon erwiesen hat.

Das Hydrazon wird aus verdünntem Alkohol, für die Analyse mehrmals aus einem Gemenge von Benzol und Ligroin umkrystallisirt. Schmp. 113—114°.

Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O$		Gefunden
N	13.7	14.0 pCt.

Die Verbindung ist leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und Ligroïn. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenchlorid erzeugen eine rothe Färbung.

Dasselbe Hydrazon entsteht aus dem unten beschriebenen α-β-Hydrazoxim durch Erwärmen mit Alkohol und Salzsäure. Das Verfahren ist das oben bei Acetylpropionyl angegebene.

Die Analyse eines solchen Präparates ergab:

Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O$		Gefunden
N	13.7	14.4 pCt.

β-Hydrazon, $\begin{matrix} CH_3 . CO \\ | \\ C_3H_7 . C = N . NHC_6H_5 \end{matrix}$. Man erhält diese Verbindung, wenn man nach Japp und Klingemann Propylacetessigsäure mit Diazobenzolchlorid bei Gegenwart von Natriumacetat zusammenbringt. Das nach mehrstündigem Stehen sich abscheidende, roth gefärbte Hydrazon wird durch viermaliges Umkrystallisiren aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn in farblose Nadeln verwandelt, deren Schmp. 108—109° durch weiteres Umkrystallisiren nicht mehr steigt. Trotzdem hat eine Analyse keine stimmenden Zahlen gegeben, weshalb wir von der Mittheilung derselben Umgang nehmen. Auch Japp und Klingemann erhielten bei der Analyse einer analogen Verbindung, des Acetylpropionylhydrazons aus Aethylacetessigsäure und Diazobenzolchlorid, nur schwierig gute Zahlen.

α-β-Hydrazoxim, $\begin{matrix} CH_3 . C = N . NHC_6H_5 \\ | \\ C_3H_7 . C = NOH \end{matrix}$. Durch halbstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Nitrosomethylpropylketon mit essigsaurem Phenylhydrazin erhält man diesen Körper in Form wenig gefärbter Nadeln. Aus Benzol und Ligroïn umkrystallisirt schmilzt er bei 130.5°.

Ber. für $C_{13}H_{17}N_3O$		Gefunden
C	65.8	65.9 pCt.
H	7.8	7.9 »
N	19.2	19.1 »

Löslich in den meisten Lösungsmitteln. Schwer löslich in verdünnter Natronlauge; versetzt man aber die alkoholische Lösung mit Alkali, so fällt auf Zusatz von Wasser nichts mehr aus, wohl aber durch Säuren. Schwefelsäure und Eisenchlorid färben violett. Dieses Hydrazoxim, sowie die Hydrazoxime der höheren Diketone, verwandeln sich beim Aufbewahren in dunkle, theerartige Producte.

Osazon, $\begin{matrix} CH_3 . C = N . NHC_6H_5 \\ | \\ C_3H_7 . C = N . NHC_6H_5 \end{matrix}$. Dieses entsteht als gelber Niederschlag, wenn man die alkoholischen Lösungen des Diketons, der beiden Hydrazone oder des Hydrazoxims mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade digerirt. Aus Benzol erhält man gelbliche, glänzende Nadeln. Schmelzpunkt 136.5°.

Ber. für $C_{18}H_{22}N_4$		Gefunden
C	73.5	73.4 pCt.
H	7.5	7.7 »
N	19.1	19.3 »

Leichter löslich als die kohlenstoffärmeren Osazone. Es giebt die Osazonreaction.

Dioxim, $\begin{matrix} CH_3 . C = NOH \\ | \\ C_3H_7 . C = NOH \end{matrix}$. Kocht man eine alkoholische Lösung von Acetylbutyryl mit salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure, so scheidet sich das Dioxim aus der erkaltenden Flüssigkeit in weissen, glänzenden Nädelchen ab, welche bei 168° schmelzen und identisch mit dem von Schramm[1]) dargestellten Methylpropylglyoxim sind.

Methylisopropyldiketon, secundäres α-β-Diketohexan (Acetylisobutyryl) $CH_3 . CO . CO . CH(CH_3)_2$.

Das Ausgangsmaterial für dieses Diketon bildet das in grösseren Mengen schwer zugängliche Nitrosomethylisopropylketon von Westenberger[2]). Wir mussten daher darauf verzichten, die neue Verbindung durch die Darstellung ihrer Hydrazinverbindungen zu charakterisiren.

Die Verwandlung des Nitrosoketons in das Diketon verläuft glatt und mit einer Ausbeute von 60 pCt. Um das Diketon analysenrein zu gewinnen, erwies es sich als vortheilhaft, das Rohproduct in Natriumbisulfitlösung aufzunehmen, die Flüssigkeit durch Ausäthern

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2185.
[2]) Diese Berichte XVI, 2991.

von einem pfeffermünzartig riechenden Oele zu befreien und dann durch successive Destillation mit verdünnter Schwefelsäure und kohlensaurem Kalk das Diketon daraus abzuscheiden. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium ging die Verbindung fast constant bei 115—116° über.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden	
C	63.2	63.5	63.2 pCt.
H	8.8	8.9	8.9 »

Das Methylisopropyldiketon ist ein gelbes, stechend riechendes Oel, schwer löslich in Wasser.

Methylisobutyldiketon,
secundäres α-β-Diketoheptan (Acetylisovaleryl)
$CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

Das Nitrosoisobutylaceton[1]), welches man bei vorsichtigem Arbeiten direct als festen, krystallinischen Körper erhält, liefert bei der Destillation mit verdünnter Schwefelsäure ca. 75 pCt. an Rohdiketon. Dasselbe wurde durch Fractioniren in eine unter 150° und eine kleinere, höher siedende Portion geschieden. Aus der ersteren konnte mittels Bisulfit nach dem oben beschriebenen Verfahren das bei 138° siedende Diketon isolirt worden.

	Ber. für $C_7H_{12}O_2$	Gefunden
C	65.6	65.3 pCt.
H	9.4	9.3 »

Gelbes Oel, von stechendem, in starker Verdünnung angenehm fruchtartigen Geruch. In Wasser schwer löslich. Specifisches Gewicht $\frac{d\ 22^0}{d\ 4^0} = 0.9082$ g (mit constant siedendem, aber nicht absolut reinem Material bestimmt).

Hydrazon. Wie die übrigen Hydrazone dargestellt und gereinigt bildet es fast farblose Nadeln. Schmelzpunkt 98°.

	Ber. für $C_{13}H_{18}N_2O$	Gefunden
N	12.8	13.2 pCt.

α-β-Hydrazoxim. Fast farblose Nadeln, aus Benzol und Ligroïn. Schmelzpunkt 150—151°. Verhält sich wie die übrigen Hydrazoxime.

	Ber. für $C_{13}H_{19}N_3O$	Gefunden
N	18.0	18.2 pCt.

Osazon. Aus verdünntem Alkohol in fast weissen Nadeln. Schmelzpunkt 116.5°. Giebt die Osazonreaction.

---

[1]) Treadwell und Westenberger, diese Berichte XV, 2788.

	Ber. für $C_{19}H_{24}N_4$	Gefunden
C	74.0	73.9 pCt.
H	7.8	7.9 »
N	18.2	18.4 »

Dioxim. Weisse, glänzende Blättchen, aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 170—172°.

	Ber. für $C_7H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N	17.7	18.0 pCt.

Methylamyldiketon,
secundäres α-β-Diketooctan (Acetylcapronyl)
$CH_3 . CO . CO . CH_2 . CH_2 . CH(CH_3)_2$.

Das Monoxim dieses Diketons ist das von Treadwell und Westenberger[1]) flüchtig erwähnte Nitrosoamylaceton. Wir erhielten den Körper als schwach gefärbtes Oel, welches bei Winterkälte erstarrt. Durch vorsichtiges Abpressen auf stark abgekühlten Thontellern lassen sich daraus Krystalle isoliren, welche aus niedrig siedendem Ligroïn umkrystallisirt werden können.

	Ber. für $C_8H_{15}NO_2$	Gefunden
N	8.9	9.3 pCt.

Das Diketon haben wir aus dem rohen Nitrosoketon in bekannter Weise gewonnen. Zur Reinigung war es nöthig, in Bisulfitlösung aufzunehmen, von den sich dabei bildenden festen Producten abzufiltriren und aus dem Filtrat das Diketon durch Kochen mit Schwefelsäure und Calciumcarbonat zu isoliren. Nach sorgfältigem Fractioniren erhält man die neue Verbindung als eine bei 163° siedende Flüssigkeit. Das Diketon zeigt alle charakteristischen Gruppeneigenschaften. Sein specifisches Gewicht ist $\frac{d\,19^0}{d\,4^0} = 0.8814$.

	Ber. für $C_8H_{14}O_2$	Gefunden
C	67.6	67.8 pCt.
H	9.9	10.0 »

Hydrazon. Weisse Nadeln aus Benzol und Ligroïn. Schmelzpunkt 99—100°. Sehr leicht löslich.

	Ber. für $C_{14}H_{20}N_2O$	Gefunden
N	12.1	12.4 pCt.

α-β-Hydrazoxim aus dem Nitrosoketon und Phenylhydrazin. Weisse Nadeln aus Benzol und Ligroïn. Schmelzpunkt 131.5°.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2789.

Ber. für $C_{14}H_{21}N_3O$		Gefunden
N	17.0	17.4 pCt.

Osazon. Fast weisse Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 114°.

Ber. für $C_{20}H_{26}N_4$		Gefunden
C	74.5	74.1 pCt.
H	8.1	8.2 »
N	17.4	17.1 »

Dioxim. Weisse, glänzende Nadeln aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 172—173°.

Ber. für $C_8H_{16}N_2O_2$		Gefunden
N	16.3	16.4 pCt.

Methyallyldiketon,
α-β-Diketohexylen (Acetylcrotonyl) $CH_3.CO.CO.C_3H_5$.

Es schien von Interesse, unsere Kenntnisse über die Diketone durch die Darstellung eines ungesättigten Diketons zu erweitern. Leider ist es bis jetzt nicht gelungen, eine solche Verbindung in ganz reinem Zustande zu erhalten. Angesichts der Eigenschaften des von uns dargestellten Productes kann jedoch kein Zweifel herrschen, dass wir das gesuchte Keton unter Händen gehabt haben.

Nitrosoallylaceton, $CH_3.CO.C(NOH).C_3H_5$. Diese Verbindung, welche als Ausgangsmaterial für die Darstellung des gesuchten Diketons benutzt wurde, kann aus Allylacetessigäther nach bekannten Methoden gewonnen werden. Die Verseifung des letzteren geht äusserst träge vor sich und war nach 48 Stunden trotz fortwährenden Schüttelns noch nicht beendet. Die Nitrosirung verläuft bei sorgfältigem Kühlen mit Eiswasser normal und scheint unter diesen Bedingungen durch die vorhandene doppelte Kohlenstoffbindung nicht beeinflusst zu werden. Wir erhielten das Nitrosoketon als schwach gefärbtes Oel, welches ohne Weiteres auf Diketon verarbeitet werden kann. Beim Aufbewahren verwandelt es sich in ein übelriechendes, theerartiges Product. Bei strenger Winterkälte erstarrt die frisch bereitete Verbindung zu einer krystallinischen Masse, welche aus Ligroïn, aber nur bei grösster Vorsicht, umkrystallisirt werden kann. Die reine Verbindung ist haltbar. Weisse Blättchen, Schmelzpunkt 46°. Leicht löslich in allen Lösungsmitteln. Von Natronlauge wird sie mit gelber Farbe aufgenommen.

Ber. für $C_6H_9NO_2$		Gefunden
N	11.0	10.9 pCt.

Diketon. Die Darstellung desselben sowohl aus dem isolirten Nitrosoketon als unmittelbar aus der Nitrosirungsflüssigkeit gestaltet

sich wie bei den oben beschriebenen, gesättigten Diketonen. Wir erhielten ein gelbes, stechend riechendes Oel, welches mit den Wasserdämpfen übergeht. Als wir aber daraus durch fractionirte Destillation ein reines Präparat darzustellen versuchten, stiessen wir auf erhebliche Schwierigkeiten. Da die Substanz auch im luftverdünnten Raum nicht ohne erhebliche Zersetzung destillirt und sich dabei in ein höher siedendes dunkles Product verwandelt musste wir vorläufig auf die Gewinnung eines constant siedenden Präparates verzichten. Die bei 128—130° übergehende Portion haben wir analysirt, die dabei erhaltenen Zahlen bestätigen nur die Unreinheit der Substanz.

	Ber. für $C_6H_8O_2$	Gefunden	
C	64.3	65.6	65.7 pCt.
H	7.1	8.5	8.7 »

Ebenso wenig wie das Diketon selbst haben wir bis jetzt seine Verbindungen mit Phenylhydrazin rein erhalten. Dagegen konnten wir aus dem Nitrosoketon folgende Körper gewinnen.

α-β-Hydrazoxim. Bräunliche Nadeln aus einer Mischung von Benzol und Ligroïn. Verhält sich wie die beschriebenen Hydrazoxime. Schmelzpunkt 137°.

Dioxim. Dieses erhält man in Form glänzender Blättchen, wenn man das Nitrosoketon mit salzsaurem Hydroxylamin so lange erwärmt, bis die Flüssigkeit sich zu färben beginnt. Längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol. Schmelzpunkt 153°.

	Ber. für $C_6H_{10}N_2O_2$	Gefunden
C	50.7	51.0 pCt.
H	7.0	7.5 »
N	19.7	19.5 »

Die folgende Tabelle enthält eine übersichtliche Zusammenstellung der Siedepunkte und specifischen Gewichte der Diketone, sowie der Schmelzpunkte einer Anzahl ihrer Derivate. Es ergiebt sich daraus, dass die Siedepunkte der Diketone regelmässig mit dem Molecular-gewichte steigen, während ihre specifischen Gewichte abnehmen. Die Schmelzpunkte der Derivate sinken im Allgemeinen mit wachsendem Moleculargewichte der Diketone; ausnahmslos trifft diese Regel nur bei den angeführten Osazonen zu. Der Uebergang von der normalen zur secundären Kohlenstoffkette scheint von einem Sinken des Siedepunktes und einem Steigen des Schmelzpunktes begleitet zu sein.

	Siedepunkt	Spec. Gew. (bez. a. Wasser von 4°)	α-Hydrazon Schmp.	β-Hydrazon Schmp.	Osazon Schmp.	β-Monoxim Schmp.	Dioxim Schmp.	αβ-Hydrazoxim Schmp.
Diacetyl	88°	0.9731 [1]	133°	133°	242° [3]	74° [4]	234.5° [6]	158°
Methyläthyldiketon . .	108°	0.9485	102—103°	116—117° [2]	166—167°	54° [4]	170° [7]	131.5°
Methylpropyldiketon .	128°	0.9343	113—114°	108—109°	136—137°	49.5° [4]	168° [8]	130.5°
Methylisopropyldiketon	115—116°	—	—	—	—	75° [5]	—	—
Methylisobutyldiketon .	138°	0.9082	98°	—	116—117°	42° [4]	171—172°	150.5°
Methylisoamyldiketon .	163°	0.8814	99—100°	—	114°	38°	172—173°	131.5°
Methylallyldiketon . .	128—130°?	—	—	—	—	46°	153°	137°

[1] bei 19°. Fittig, Daimler und Keller (Ann. Chem. Pharm. 249, 200) finden 0.9734 bei 22°.
[2] Japp und Klingemann, Ann. Chem. Pharm. 247, 220.
[3] Fittig, Daimler und Keller (a. a. O.) finden 239°.
[4] Vergl. diese Berichte XV, 2788.
[5] Westenberger, diese Berichte XVI, 2991.
[6] Fittig, Daimler und Keller (a. a. O.)
[7] Schramm, diese Berichte XVI, 2185.
[8] Schramm, diese Berichte XVI, 180.

396. Hermann Müller und H. v. Pechmann: Ueber gemischte 1, 2-Diketone.

[Mittheil. aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Als gemischte 1, 2-Diketone können diejenigen Verbindungen bezeichnet werden, in welchen die Diketogruppen —CO—CO— einerseits mit einem Kohlenwasserstoffrest der aromatischen, andererseits mit einem solchen der Fettreihe verbunden ist. Diese Körper entstehen nach der auch für die Bildung der fetten Diketone allgemein gültigen Reaction, nämlich durch Spaltung der entsprechenden Nitrosoketone, ihrer Monoxime, durch Kochen mit Schwefelsäure. Die unten beschriebenen Diketone wurden nach diesem Verfahren dargestellt, dessen Einzelheiten von dem Einen von uns beschrieben worden sind. Die Ausbeuten lassen hier indessen mehr oder weniger zu wünschen übrig, und man wird sich behufs Darstellung der gemischten Diketone, namentlich der kohlenstoffreicheren, vielleicht mit Vortheil des von Claisen und Manasse entdeckten Verfahrens, bei welchem die Spaltung der Nitrosoketone durch salpetrige Säure bewirkt wird, bedienen. Erfahrungen darüber haben wir nicht gesammelt. Zweifellos besitzt das Verfahren den Vorzug, dass die Bildung von Hydroxylamin und damit die Möglichkeit der Rückbildung von Oxim vermieden und so die totale Zerlegung der Nitrosoverbindung erleichtert wird. Von diesem Gesichtspunkte aus haben wir die Ausbeute an Diketon bei der Spaltung der Nitrosoketone durch Kochen mit Schwefelsäure dadurch zu erhöhen gesucht, dass wir gleichzeitig ein schwaches Oxydationsmittel zur Zerstörung des auftretenden Hydroxylamins hinzufügten; es ist bis jetzt nicht gelungen, dadurch eine wesentliche Verbesserung der Methode zu erzielen.

Die unten beschriebenen, gemischten 1, 2-Diketone sind gelbe, ölige, nicht erstarrende Flüssigkeiten, von schwach süsslichem, aber gleichzeitig stechendem Geruch. Sie sind unzersetzt flüchtig. Sie sind, im Gegensatz zu den fetten Diketonen, schwerer als Wasser und darin wenig oder gar nicht löslich. Gegen schweflige Säure und die Lösungen saurer Sulfite, gegen Alkalien, gegen Diazobenzolsulfosäure, fuchsinschweflige Säure und beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure, endlich gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin verhalten sie sich wie die aliphatischen 1, 2-Diketone (vergl. die vorhergehende Abhandlung). Unter gewissen Bedingungen erleiden sie Spaltung in Säure und Aldehyd, eine Reaction, welche an das analoge Verhalten des Benzils und der Diketone der Fettreihe erinnert und demnach für alle Diketoverbindungen allgemein gültig ist. Es ist klar, dass die Zerlegung un-

symmetrischer Diketone in zweierlei Weise verlaufen kann, wie es die folgenden Gleichungen für das Methylphenyldiketon veranschaulichen:

$$CH_3 . CO . CO . C_6H_5 + H_2O = CH_3 . CO_2H + C_6H_5 . COH$$

und

$$CH_3 . CO . CO . C_6H_5 + H_2O = CH_3 . COH + C_6H_5 . COOH.$$

Die Spaltung findet im Sinne der 1. Gleichung statt, wenn man sie nach dem Vorgang Jourdan's beim Benzil mittelst Cyankalium und Alkohol bewerkstelligt. Dabei treten Benzaldehyd und Essigäther als Spaltungsproducte auf. Die Reaction verläuft dagegen, nach einer bei dem Aethylphenyldiketon gemachten Beobachtung, nach der 2. Gleichung, wenn man das Diketon in feuchtem Aether und in einem schlecht schliessenden Gefässe sich selbst überlässt.

Methylphenyldiketon,
ω-Phenyl-αω-diketopropan (Acetylbenzoyl)
$CH_3 . CO . CO . C_6H_5$.

Das Ausgangsmaterial für dieses Diketon bildet das α-Nitrosopropiophenon, welches wir aus Methylbenzoylessigäther nach bekannter Methode dargestellt und schon früher beschrieben haben [1]). Wir erwähnen noch, dass der Aether durch anhaltendes Schütteln mit zwei Molekülen Alkali in 3procentiger Lösung innerhalb 24 Stunden verseift wird. Beim Nitrosiren scheiden sich drei Viertel des gebildeten Nitrosokörpers direct aus, der Rest wird durch Ausziehen mit Aether gewonnen. 100 g Benzoylessigäther lieferten 55 g Nitrosopropiophenon.

Zur Darstellung des Diketons wurde der Nitrosokörper in Portionen von 15—20 g mit der 30—35fachen Menge 5procentiger Schwefelsäure destillirt. Das Uebergegangene, welches die neue Verbindung in Form gelber Oeltropfen und erhebliche Mengen noch unveränderter Nitrosoverbindung enthielt, musste zur vollständigen Zerlegung der letzteren, noch viermal mit Schwefelsäure destillirt werden. Es ist nicht rathsam, stärkere Säure anzuwenden, oder vor der Destillation unter Rückfluss zu kochen, weil dadurch die Ausbeuten erheblich vermindert werden. Schliesslich wurde das Diketon in Aether aufgenommen, vorsichtig mit Soda gewaschen und im luftverdünnten Raum fractionirt. Unsere erste Mittheilung [1]) darüber ergänzen wir durch folgende Angaben.

Der Siedepunkt der reinen Verbindung liegt bei einem Druck von 116 mm bei 164—165°, unter Atmosphärendruck bei 216—218°, wonach die frühere Angabe zu corrigiren ist. Das spec. Gewicht beträgt $\frac{d\,14^0}{d\,4^0} = 1.1041$. Das Diketon löst sich in ca. 380 Theilen Wasser von 20° mit schwach gelber Farbe.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2119.

Hydrazon. Diese Verbindung erhält man durch Vermischen einer alkoholischen Diketonlösung mit der molecularen Menge Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Gelbe Nädelchen, Schmelzpunkt 143—145°. Leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform. Zur Ermittlung der relativen Stellung der Hydrazingruppe haben wir keine Versuche angestellt.

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O$	Gefunden
N 11.76	12.00 pCt.

Osazon $\begin{matrix} CH_3.C=N-NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C=N-NHC_6H_5 \end{matrix}$. Durch einstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung des Diketons mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin auf dem Wasserbad erhielten wir ein braunes Harz, welches nach längerem Stehen krystallinisch wurde und durch mehrmaliges Aufnehmen in Aether und Wiederfällen durch Ligroïn in gelbe, warzenförmige Krystalle verwandelt werden konnte. Schmelzpunkt 104—105°. Die Verbindung giebt wie die Osazone der fetten Diketone die Osazonreaction und unterscheidet sich von denselben durch ihre bedeutende Löslichkeit in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform.

Ber. für $C_{21}H_{20}N_4$	Gefunden
N 17.07	17.28 pCt.

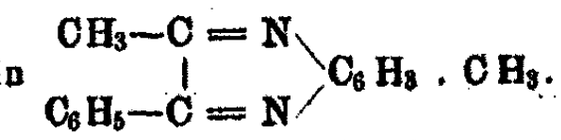
ω α-Hydrazoxim $\begin{matrix} CH_3.C=NOH \\ | \\ C_6H_5.C=N-NHC_6H_5 \end{matrix}$. Dieser Körper scheidet sich beim gelinden Erwärmen einer Lösung molecularer Mengen von Nitrosopropiophenon und Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure in Form gelber Krystalle ab, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in weisse Nadeln verwandelt werden. Schmelzpunkt 202°. Leicht löslich.

Ber. für $C_{15}H_{15}N_3O$	Gefunden
N 16.60	16.58 pCt.

Dioxim $\begin{matrix} CH_3-C=NOH \\ | \\ C_6H_5-C=NOH \end{matrix}$. Durch Erwärmen des Diketons mit salzsaurem Hydroxylamin in verdünntem Alkohol erhält man farblose Nadeln, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden. Löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol. Schmelzpunkt 235-236°. — A. Gudemann[1]) findet 231—233°; sein Präparat war wohl unrein, da er nur 14.51 pCt. Stickstoff findet.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 15.73	16.07 pCt.

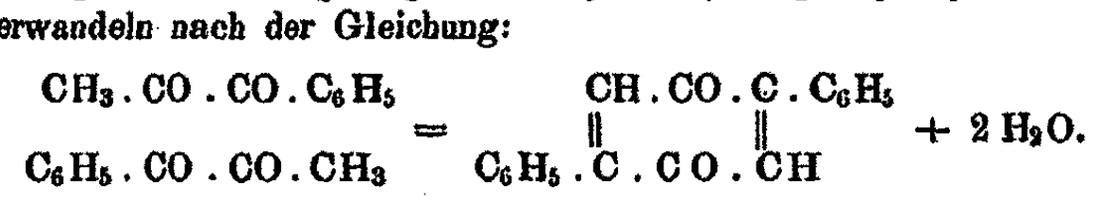
[1]) Diese Berichte XXII, 562.

Methylphenyltoluchinoxalin  .

Zur Darstellung dieses Körpers, dessen Entstehung die Zugehörigkeit des Acetylbenzoyls zur Gruppe der 1, 2-Diketone ebenfalls bestätigt, wurden moleculare Mengen von Diketon und Tolylendiamin in ätherischer Lösung so lange gekocht, bis Eisenchlorid keine Farbenreaction mehr hervorrief. Dann wurde mit Aetzkali getrocknet und nach dem Abdunsten des Aethers im luftverdünnten Raum destillirt. Bei einem Druck von 216 mm ging fast Alles bei 295° über und erstarrte nach einigen Tagen zu einer schwach gefärbten Krystallmasse. Zur Reinigung wurde die Verbindung wiederholt in verdünnter Salzsäure aufgenommen und durch Natronlauge wieder abgeschieden, wobei sie in nach einiger Zeit erstarrenden Oeltröpfchen ausfällt. Versucht man sie umzukrystallisiren, so erhält man sie in der Regel als ein nur sehr langsam erstarrendes Oel. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 46—48°.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_2$		Gefunden
C	82.05	84.75 pCt.
H	5.98	5.95 »
N	11.96	11.94 »

p-Diphenylchinon, $C_6H_2O_2(C_6H_5)_2$. Nach der von dem Einen von uns aufgestellten Theorie [1]) über die Einwirkung von Alkalien auf 1, 2-Diketone gehört das Acetylbenzoyl zu derjenigen Gruppe dieser Verbindungen, welche unter dem Einfluss der genannten Agentien die Chinoncondensation erleiden. In der That trifft diese Voraussetzung zu, denn es gelang, das Acetylbenzoyl in *p*-Diphenylchinon zu verwandeln nach der Gleichung:



Das vermuthlich als Zwischenproduct auftretende Diphenylchinogen haben wir vorläufig nicht zu isoliren versucht.

Uebergiesst man Acetylbenzoyl mit Wasser und giebt etwas verdünnte Natronlauge hinzu, so entsteht unter gelinder Erwärmung eine farblose Lösung, die, namentlich bei höherer Temperatur, bald dunkler wird und sich trübt. Das Chinogen scheidet sich in Form mehr oder weniger gefärbter Flocken, welche sich manchmal als Schaum an der Oberfläche der Flüssigkeit ansammeln, ab. In dem alkalischen Filtrat wird durch Säuren eine Fällung verursacht, welche nicht untersucht worden ist.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1417.

Zur Darstellung des Chinons haben wir das Diketon mit 20 Theilen Wasser und 2 Theilen 10procentiger Natronlauge vermischt und die Flüssigkeit, zweckmässig nach Zusatz von etwas Ferricyankalium, 12 Stunden sich selbst überlassen, wobei sie allmählich durch Gelb in Braun übergeht. Dann wird 15 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt und dreimal heiss mit Benzol extrahirt. Der nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibende, dunkle Rückstand wird mit Aether gewaschen und darnach mit einer Mischung von 6 Theilen Alkohol und 3 Theilen mässig verdünnter Salpetersäure so lange erwärmt, bis er eine reine gelbe Farbe angenommen hat. Durch Umkrystallisiren aus kochendem Eisessig erhält man dann das Chinon in Form orangegelber Blätter von starkem Oberflächenglanz. Schwer löslich in den meisten Lösungsmitteln, leichter in heissem Benzol. Schmelzpunkt 214°.

	Ber. für $C_{18}H_{12}O_2$	Gefunden	
C	83.07	82.83	83.01 pCt.
H	4.62	4.78	4.55 »

Die Verbindung zeigt das charakteristische Verhalten der Chinone, vor allem gegen Reductionsmittel. Von schwefliger Säure wird sie, wohl wegen ihrer Schwerlöslichkeit, zwar nur langsam angegriffen, dagegen erhält man durch Reduction mit Zinkstaub und Eisessig mit Leichtigkeit ein aus verdünntem Alkohol in farblosen Würfeln krystallisirendes Hydrochinon, welches bei 218—219° schmilzt und durch Oxydation mit Eisenchlorid zunächst in ein schwarzgrünes Chinhydron und dann in Diphenylchinon zurückverwandelt wird. Das Chinhydron erhält man auch als schwarzgrünen Niederschlag, wenn man die Lösungen von Chinon und Hydrochinon in heissem Eisessig vermischt und die dunkelgelbe Lösung mit Wasser versetzt. Das Chinon wird von concentrirter Schwefelsäure mit rothvioletter Farbe aufgenommen und von Wasser wieder unverändert gefällt.

Aethylphenyldiketon,
ω-Phenyl-αω-diketobutan (Propionylbenzoyl)
$CH_3 . CH_2 . CO . CO . C_6H_5$.

Das Ausgangsmaterial für die Darstellung dieses Diketons bildete das Nitrosobutyrophenon $C_2H_5 . C(NOH) . CO . C_6H_5$, welches theils aus Aethylbenzoylessigäther, theils aus Butyrophenon gewonnen wurde. Wir haben uns mit der Untersuchung desselben nicht weiter aufgehalten, sondern das halbfeste Rohproduct nach dem beschriebenen Verfahren direct auf Diketon verarbeitet.

Das Diketon bildet ein seinen niedrigeren Homologen in jeder Beziehung ähnliches, dickflüssiges, gelbes Oel von stechendem Geruch. Es ist leicht mit Wasserdampf flüchtig, in Wasser so gut wie unlöslich. Siedepunkt 238—240°.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$		Gefunden
C	74.07	74.13 pCt.
H	6.17	6.14 »

Während reines Aethylphenyldiketon in gut schliessenden Gefässen vollkommen haltbar ist, erleidet es in feuchtem Zustande, besonders leicht in ätherischer Lösung und in schlecht schliessenden Gefässen, eine totale Veränderung, welcher einmal, als uns diese Erscheinung noch unbekannt war, eine beträchtliche Menge Material zum Opfer fiel. Dieses Präparat war nach längerem Stehen vollkommen farblos geworden, es hatte sich eine grosse Menge Benzoësäure abgeschieden, während die Flüssigkeit den Geruch der Aldehyde der Fettreihe besass und deren Reactionen gab. Zweifellos war das Diketon unter Wasseraufnahme nach der oben gegebenen Gleichung in Benzoësäure und Propionaldehyd gespalten worden.

Methylbenzyldiketon,
ω-Phenyl-αβ-diketobutan (Phenyldiacetyl)
$CH_3 . CO . CO . CH_2 . C_6H_5$.

Das Nitrosobenzylaceton, $CH_3 . CO . C(NOH) . CH_2 . C_6H_5$, aus welchem das genannte Diketon gewonnen wurde, besitzt gegen Säuren eine ausserordentliche Beständigkeit. Nachdem es in der üblichen Weise wiederholt mit Schwefelsäure destillirt worden war, enthielt das Destillat neben Diketon immer noch erhebliche Mengen unveränderter Nitrosoverbindung, welche sich nicht entfernen liessen. Ein Product, welches frei von Nitrosoketon war, erhielten wir nach einem etwas abweichenden Verfahren. Wir kochten Nitrosobenzylaceton mit der 30—40fachen Menge 10procentiger Salzsäure und 1/4 Theil Eisenchlorid 30 Minuten lang am Rückflusskühler und destillirten dann unter Einleitung von Wasserdampf. Das Uebergegangene wird nochmals unter Zusatz von Eisenchlorid abgetrieben, das Destillat mit Aether erschöpft und diese Lösung mit kohlensaurem Natrium vorsichtig gewaschen. Durch Fractioniren erhält man schliesslich das Diketon als ein zwischen 175—176° siedendes, dickflüssiges, gelbes Oel von honigartigem Geruch, seine Dämpfe besitzen den charakteristischen Geruch der übrigen Glieder dieser Körperklasse. Das specifische Gewicht beträgt $\frac{d\ 14^0}{d\ 4^0} = 1.0721$.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$		Gefunden	
C	74.07	74.13	74.17 pCt.
H	6.17	5.98	6.22 »

Wir erwähnen noch, dass wir bei der beschriebenen Darstellungsmethode einmal ein in gelben Nadeln krystallisirendes, stickstofffreies Nebenproduct, Schmelzpunkt 167°, erhielten, dessen Menge zur Untersuchung nicht ausreichte.

Osazon $\begin{matrix} CH_3—C=N—NHC_6H_5 \\ | \\ C_6H_5 . CH_2—C=N—NHC_6H_5 \end{matrix}$. Diese leicht darzustellende Verbindung krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, seidenglänzenden, flachen Nadeln. Schmelzpunkt 172—173°. Sie giebt die Osazonreaction.

	Ber. für $C_{39}H_{32}N_4$	Gefunden
C	77.19	77.11 pCt.
H	6.43	6.57 »
N	16.34	16.50 »

---

397. J. Mai: Ueber Kohlensäureabspaltung mit Hülfe von Natriumalkoholat.

(Eingegangen am 14. August.)

Es war meine Absicht, durch Behandlung von Carbonsäuren mit Natriumalkoholat Verbindungen mit höherem Kohlenstoffgehalt darzustellen nach dem Schema

$$R . COONa + R_1ONa = R . R_1 + Na_2CO_3.$$

Die zu diesem Zwecke angestellten Versuche ergaben jedoch bis jetzt durchweg dieselben Resultate, die unten in der Reihe bei Anwendung von Natronhydrat oder Natronkalk erzielt werden. Es ist diese Beobachtung deshalb von Interesse, weil die Darstellung höherer Kohlenwasserstoffe — so leicht dieselbe ganz unten in der Reihe gelingen mag — bisher wenigstens weiter oben noch nicht in der gleichen Weise hat ausgeführt werden können.

Um mich nochmals von diesem negativen Resultate bei Verwendung von Natronkalk zu überzeugen, habe ich palmitinsaures Baryum, ferner freie Palmitinsäure mit Natronkalk innig gemengt und im Vacuum der gewöhnlichen Wasserluftpumpe trocken destillirt. Hierbei resultirten keine nachweisbaren Mengen von Pentadecan, obgleich die Temperatur allmählich sehr hoch gesteigert wurde. Es erfolgte vielmehr neben anderen Zersetzungen wesentlich Ketonbildung.

Anders dagegen verläuft der Process, wenn man den üblichen Natronkalk durch Natriummethylat ersetzt.

Stearinsaures Baryum

wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriummethylat im Vacuum destillirt. Die Temperatur wird zuerst soweit gesteigert,

bis die Reaction beginnt, was sich durch ein Erweichen und schwache Bräunung der Masse zu erkennen giebt. Alsdann empfiehlt es sich, vorsichtig zu erwärmen, da sonst die Dämpfe sehr leicht von der Pumpe mitgerissen werden. Das neugebildete Paraffin (Schmp. 22.5°) erstarrt bei richtig geleiteter Operation sofort in mässig gekühlter Vorlage; der Versuch bildet wegen der Leichtigkeit, mit welcher er sich ausführen lässt, ein Gegenstück zu dem bekannten Vorlesungsversuch der Methandarstellung. Die Anwendung der Luftpumpe hat den Vorzug, dass Methylalkohol und niedere Zersetzungsproducte entweichen, während in der Vorlage nur der reine Kohlenwasserstoff zurückbleibt. Die Fractionirung des Destillates ergiebt neben geringem Vor- und Nachlauf beinahe reines Heptadecan. Dasselbe wurde zur vollkommenen Reinigung nochmals destillirt, in Aether gelöst und mittelst Alkohol gefällt. Die folgenden Daten zeigen die vollkommene Identität mit dem von Krafft[1]) zuerst dargestellten $C_{17}H_{36}$.

Ich beobachtete: den Schmp. bei 22°, den Sdp. unter 15 mm bei 170°, das spec. Gew.: 0.7767 bei 22.5°. Die Verbrennung stimmte genau zur Formel des Heptadecans.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{36}$
Kohlenstoff	84.9	85 pCt.
Wasserstoff	15.1	15 »

Genau auf dieselbe Weise wurden durch Anwendung von palmitinsaurem und myristinsaurem Baryum, Pentadecan, $C_{15}H_{32}$, und Tridecan, $C_{13}H_{28}$, dargestellt, die durch Siedepunkt (114° resp. 144° bei 15 mm), spec. Gew. und Analyse identificirt wurden mit den bereits von Krafft dargestellten Verbindungen.

Da sowohl Palmitinsäure wie Stearinsäure als Ausgangsmaterial in reinem Zustande einigen Werth besitzen, so versuchte ich, um grössere Mengen der Kohlenwasserstoffe darzustellen, die Verwendung von käuflichem Stearin. Dasselbe zeigte den Schmp. 55—56° und bestand demnach aus ungefähr gleichen Theilen Palmitinsäure und Stearinsäure. Dies Säuregemisch wurde in die Baryumsalze verwandelt, in Alkohol gelöst, mit concentr. wässrigem Ammoniak unter Erwärmen alkalisch gemacht und unter fortwährendem Schütteln mit der heissen, wässrigen Lösung von Chlorbaryum versetzt. Beim Erhitzen mit Natriummethylat erhielt ich aus dem Gemenge dieser Baryumsalze eine Flüssigkeit, welche sich unschwer in zwei Hauptfractionen von den Siedepunkten und Eigenschaften des Pentadecans, $C_{15}H_{32}$, und Heptadecans, $C_{17}H_{36}$, zerlegen liess. Beide Körper entstanden in ganz gleichen Mengen.

---

[1]) Diese Berichte XV, 1703.

Die Leichtigkeit, mit welcher unter den obigen Bedingungen die Kohlensäureabspaltung erfolgt, beschränkt sich natürlich nicht auf die Paraffinreihe.

Trockenes Baryumbenzoat wurde mit der berechneten Menge Natriummethylat erwärmt. Bei verhältnissmässig tiefer Temperatur findet die Bildung von reinem Benzol statt. Vertauscht man das Methylat mit Amylat oder Phenylat, so bleibt das Ergebniss das nämliche: Amylalkohol und Phenol entstehen nebenbei.

Während bei gesättigten Säuren die Reaction zwar wesentlich leichter, aber doch im gleichen Sinne wie mit Natronlauge verläuft, weicht das Resultat bei Bearbeitung ungesättigter Säuren mit Natriummethylat von demjenigen der sogenannten Natronschmelze durchaus ab. Einbasische Säuren der Reihe $C_nH_{2n-8}O_2$ zerfallen, mit Natronhydrat erhitzt, bekanntlich nach dem Schema:

$$\begin{array}{r|l} R.CH & =CH.R_1.COOH \\ O & \quad H \;|\; H \\ O & \quad H \;|\; H \end{array}$$

Mit Natriummethylat dagegen tritt, soweit ich beobachtete, diese Zersetzung nicht ein, und man erhält dieselben Resultate, wie bei gesättigten Verbindungen.

Käufliche **Erukasäure**, $C_{22}H_{42}O_2$, in das Baryumsalz übergeführt, mit Natriummethylat behandelt, ergab einen bei Sommertemperatur flüssigen Körper, der fractionirt nahezu vollständig bei 201—202° überging (Druck 11 *mm*; Thermometer bis 110° im Dampf). Dieser Siedepunkt lässt beim Vergleich mit den Angaben von **Krafft** für Heneicosan, $C_{21}H_{42}$ = 215° unter 15 mm, nur auf einen ungesättigten Kohlenwasserstoff, $C_{21}H_{42}$, schliessen. Zur vorläufigen Charakteristik dieses neuen Olefins führe ich die Beobachtung seines spec. Gewichtes an:

$D_{15°} = 0.8048$; $D_{20°} = 0.8015$; $D_{25°} = 0.7981$.

Ebenso stimmt die Verbrennung für $C_{21}H_{42}$.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{42}$
Kohlenstoff	86.0	85.7 pCt.
Wasserstoff	14.6	14.3 »

Elaidinsaures Baryum

ergiebt mit Natriummethylat erwärmt eine Flüssigkeit, die zum weitaus grössten Theil bei 160° (9.5 mm Thermom. bis 110° im Dampf) siedet:

Die Bestimmung des spec. Gewichtes ergab:

$D_{0°} = 0.8042$; $D_{6°} = 0.8006$; $D_{10°} = 0.7977$.

Es ist wohl nicht zu bezweifeln, dass dieser Kohlenwasserstoff ein Heptadecylen, $C_{17}H_{34}$, darstellt. Der Siedepunkt befindet sich zwischen den von Krafft dargestellten $C_{16}H_{32}$ und $C_{18}H_{36}$. Die Verbrennung ergiebt die für ein Olefin berechneten Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{34}$
Kohlenstoff	85.5	85.7 pCt.
Wasserstoff	14.5	14.3 »

Ein gleiches Resultat erhält man bei Anwendung von ölsaurem Baryum.

Schliesslich gelang es mir, durch partielle Einwirkung von Natriummethylat auf zweibasische Säuren eine der beiden Carboxylgruppen abzuspalten und somit in sehr bequemer Weise einbasische Säuren darzustellen.

Sebacinsaures Baryum wurde mit 1 Mol. Natriummethylat in einem Bade von eben geschmolzenem Chlorzink auf ca. 300° erhitzt. Nach 2 bis 3 Stunden gab ich den Inhalt mit Wasser in eine Kochflasche. Auf Zusatz von Salzsäure machte sich neben Entwicklung von Kohlensäure sofort der für die Nonylsäure charakteristische Geruch bemerklich, da dieselbe mit Wasserdämpfen ziemlich flüssig ist, wurde der Kolbeninhalt abdestillirt. Die auf dem Wasser schwimmenden Oeltropfen wurden in Aether aufgenommen. Nach Vertreibung dieses letzteren zeigte der Rückstand den Siedepunkt der Nonylsäure.

Unter gleichen Bedingungen gab bernsteinsaures Baryum mit Natriummethylat behandelt, erhebliche Mengen von Propionsäure. Vielleicht lässt sich in diesem wie noch manchem anderen Falle die Reaction zu einer ergiebigen Darstellungsmethode sonst nur schwierig zugänglicher Präparate ausarbeiten.

Heidelberg. Laboratorium des Prof. F. Krafft.

398. H. Salkowski: Ueber einige Derivate der *p*-Oxyphenylessigsäure und das ätherische Oel des weissen Senfs.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Königl. Akademie zu Münster i/W.]

(Eingegangen am 14. August.)

H. Will und A. Laubenheimer[1]) haben vor nun 10 Jahren eine Säure $C_8H_8O_3$ beschrieben, deren Nitril C_8H_7NO sie erhielten, als sie den Niederschlag, welchen Silbernitrat in der Lösung des im weissen Senfsamen enthaltenen Sinalbins erzeugt, mit Schwefelwasserstoff zersetzten. Als weitere Spaltungsproducte entstehen hierbei Schwefel, Schwefelsilber und saures schwefelsaures Sinapin, $(C_{16}H_{24}NO_5).HSO_4$. Diese Zersetzung, welche sich durch die Gleichung

$$C_{24}H_{30}N_2Ag_2S_2O_{10}^{2}) + H_2S = C_9H_7NO + S + Ag_2S + (C_{16}H_{24}NO_5)HSO_4$$

ausdrücken lässt, entspricht, wie Will und Laubenheimer hervorheben, genau der des Niederschlages $C_4H_5NAg_2S_2O_4$, welchen Silbernitrat mit dem Glucosid des schwarzen Senfs, dem myronsauren Kali giebt. Derselbe zerfällt nämlich bei der Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Crotonsäurenitril, Schwefel, Schwefelsilber und Schwefelsäure:

$$C_4H_5NAg_2S_2O_4 + H_2S = C_3H_5CN + S + Ag_2S + H_2SO_4.$$

Die genannten Autoren bemerken, dass die von ihnen dargestellte Säure $C_8H_8O_3$ der kurz vorher von mir[3]) beschriebenen *p*-Oxyphenylessigsäure nahe stehe, halten sie jedoch trotz der Uebereinstimmung im Wassergehalte des Calciumsalzes (4 Mol.) und der Aehnlichkeit der Schmelzpunkte (die Säure aus Sinalbin schmilzt bei 144.5°, *p*-Oxyphenylessigsäure bei 148°) für verschieden von dieser und sprechen sie als *o*-Oxyphenylessigsäure an, weil ihr Calciumsalz beim Destilliren mit Kalk ein kresolartig riechendes Oel liefert, das in der Natronschmelze Salicylsäure zu geben scheint.

Nachdem durch A. Baeyer und P. Fritsch[4]) die *o*-Oxyphenylessigsäure als ein Körper von ganz anderen Eigenschaften, als sie der Säure Will's zukommen, bekannt geworden ist, kann von einer Identität beider Säuren keine Rede sein; ebenso wenig ist die fragliche

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 150 (im Auszuge diese Berichte XII, 2384); vorläufige Mittheilung von Will: Wien. Akad. Berichte (2. Abth.) 61, 178.

[2]) Will und Laubenheimer geben keine Formel für den Niederschlag, obige ist aus der Zersetzung, sowie (als Wasserstoffverbindung) aus der Formel des Sinalbins durch Abzug von Traubenzucker abgeleitet: $C_{24}H_{32}N_2S_2O_{10} = C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16} - C_6H_{12}O_6$.

[3]) Diese Berichte XII, 1438.

[4]) Diese Berichte XVII, 974.

Säure mit der von mir[1]) beschriebenen *m*-Oxyphenylessigsäure identisch. Somit bliebe, falls sie überhaupt eine Oxyphenylessigsäure ist, nur noch die *p*-Säure übrig, mit welcher mir die Säure aus Sinapin von vornherein eine grosse Aehnlichkeit zu haben schien.

Ich habe nun schon in meiner letzterwähnten Abhandlung angegeben, dass das *p*-Oxybenzylcyanid, $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(\overset{4}{C}H_2C_2N)$, das Nitril der *p*-Oxyphenylessigsäure, den Schmelzpunkt 69—70° besitzt und denselben Schmelzpunkt (69°) führen Will und Laubenheimer auch für ihr Nitril C_8H_7NO an. Wird schon hierdurch und durch die beiderseits beschriebenen äusseren Charaktere und Löslichkeitsverhältnisse die Identität beider Körper wahrscheinlich, so wird sie vollends bewiesen durch die Vergleichung der Krystallform. Im Nachfolgenden stelle ich einige Winkelmessungen, die ich (schon vor mehreren Jahren) an Krystallen, die theils aus Aether, theils aus Aceton erhalten waren, ausgeführt habe, mit der Beschreibung zusammen, welche Bodewig[2]) von den Krystallen des Will'schen Nitrils giebt:

	Bodewig	Salkowski
	Beobachtet	
(120) : (010) =	36° 15'[3])	36° 8'
(110) : (120) =	19° 15'	19° 15'
(120) : (111) =	39° 37'	39° 30'
(001) : (10$\bar{1}$) =	128° 47'[4])	129° 1'

Für die Uebereinstimmung der zugehörigen Säuren spricht ausser dem oben Angeführten noch der Wassergehalt des Baryumsalzes, den ich übereinstimmend mit Will und Laubenheimer zu 1 Mol. finde.

0.6045 g des über Schwefelsäure getrockneten Salzes verloren bei 140° 0.0244 g = 4.04 pCt. und gaben 0.2586 g $BaCO_3$ = 29.75 pCt. Ba.

Ber. für $(C_8H_7O_3)_2Ba + H_2O$		Gefunden
Ba	29.98	29.75 pCt.
H_2O	3.94	4.04 »

Nach Bodewig (a. a. O.) krystallisirt das Baryumsalz im triklinen System; meine Messungen führen, wie es scheint, zu demselben Resultat.

Ich trage hiernach kein Bedenken, zu behaupten, dass die von Will und Laubenheimer erhaltenen Spaltungsproducte des Sinalbins der Reihe der *p*-Oxyphenylessigsäure angehören. Dasselbe gilt natür-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 507.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **199**, 157.

[3]) Abgeleitet aus (120) : (1$\bar{2}$0) = 107°30'.

[4]) Abgeleitet aus (001) : (101) = 47°2' und (10$\bar{1}$) : (101) = 81°45'.

lich auch von dem Sinalbinsenföl, C_7H_7O-NCS, welches durch Spaltung des Sinalbins unter dem Einfluss des Myrosins erhalten wurde[1]):

$$\underset{\text{Sinalbin}}{C_{30}H_{44}N_2S_2O_{16}} = \underset{\text{Sinalbinsenföl}}{C_7H_7O-NCS} + \underset{\text{Saures Sinapinsulfat}}{(C_{16}H_{24}NO_5)HSO_4} + \underset{\text{Zucker}}{C_6H_{12}O_6};$$

es muss als *p*-Oxybenzylsenföl, $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CH_2\overset{4}{N}CS)$ aufgefasst werden.

Bei den Schwierigkeiten, welche der Gewinnung des Senföls des weissen Senfs entgegenstehen — es ist bisher nur auf dem eben angegebenen Wege gewonnen worden und kann nicht direct aus Senfsamen erhalten werden — schien mir die Synthese der Verbindung nicht ohne Interesse zu sein. Nach einigen vergeblichen Versuchen, bei welchen die Nichtflüchtigkeit der Verbindung nicht genügend berücksichtigt war, ist mir die Darstellung des *p*-Oxybenzylsenföls durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *p*-Oxybenzylamin und Behandlung des Productes mit Quecksilberchlorid geglückt. Die näheren Daten finden sich im Folgenden im Anschluss an die Beschreibung einer Anzahl von Derivaten der *p*-Oxyphenylessigsäure zusammengestellt.

p-Oxybenzylcyanid (*p*-Oxyphenacetonitril), $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CH_2\overset{4}{C}N)$, kann aus *p*-Amidobenzylcyanid[2]) durch salpetrige Säure in fast theoretischer Menge erhalten werden, wenn man dafür Sorge trägt, dass die zuerst entstehende Diazoverbindung sogleich am Orte ihrer Bildung zersetzt wird, ehe sie Zeit findet, sich mit dem schon gebildeten Oxybenzylcyanid zu einer Oxyazoverbindung umzusetzen. Zu diesem Zwecke lässt man die erforderliche Menge Natriumnitritlösung in die siedend heisse, stark saure Lösung des Amidocyanids langsam einfliessen. Die Harzbildung ist unter diesen Umständen eine minimale und man erhält leicht 85 pCt. der berechneten Menge an Oxycyanid. Die Eigenschaften der Verbindung sind nebst der Analyse theils früher, theils im Obigen beschrieben. Ich trage noch den Siedepunkt nach: 330.5° bei 756.5 mm Druck (Faden ganz im Dampf). Sie bildet das geeignetste Material zur Darstellung der *p*-Oxyphenylessigsäure.

p-Methoxybenzylcyanid, $C_6H_4(\overset{1}{O}CH_3)(\overset{4}{C}H_2CN)$, wird erhalten, indem man das Oxycyanid mit der erforderlichen Menge Kalihydrat und Jodmethyl einige Stunden auf 100° erhitzt. Zur Reinigung wird das Product in ätherischer Lösung nach einander mit Wasser,

---

[1]) Will und Laubenheimer a. a. O.

[2]) Dasselbe destillirte zwischen 322 und 327° (Quecksilberfaden bis 180° im Dampf), jedoch, wie es scheint, nicht ganz ohne Zersetzung, da ziemlich viel Ammoniak und Blausäure auftrat; der Schmelzpunkt des Destillates lag bei 46°.

etwas schwefliger Säure, dann Natronlauge geschüttelt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und destillirt. Das *p*-Methoxybenzylcyanid ist flüssig und siedet unter 761 mm Druck bei 286—287°. (Quecksilberfaden ganz im Dampf.) Seine Dichte, auf Wasser von 4° bezogen, beträgt bei:

0°	8.5°	16.8°	19.5°	20.0°
1.10013	1.09346	1.08685	1.08485	1.08454.

Der Brechungscoëfficient bei 16.8° ist $n_D = 1.53175$, die Dispersion $n_F - n_D = 0.0118862$.

p-Methoxyphenylacetamid, $C_6H_4(O\overset{1}{C}H_3)(CH_2\overset{4}{C}ONH_2)$, wird aus der vorstehenden Verbindung erhalten, indem man sie mit dem doppelten Gewicht einer Mischung von 5 Theilen reiner concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser auf dem Wasserbade erwärmt. Die Temperatur der Mischung steigt schnell über den Siedepunkt des Wassers und zwar je nach den Umständen, insbesondere die Quantität der Mischung, verschieden hoch (bei 15 g Nitril bis etwa 145°); man entfernt alsdann die Mischung sogleich vom Wasserbade, kühlt nöthigenfalls, giesst in Wasser und krystallisirt das abgeschiedene Amid aus heissem Alkohol um. Die Ausbeute an rohem (nicht umkrystallisirtem) Product ist annähernd gleich dem Gewicht des angewendeten Nitrils.

Aus heissem Alkohol krystallisirt das *p*-Methoxyphenylacetamid in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 188—189°, welche sich in kaltem Alkohol nur sehr wenig, in Wasser nicht lösen. Mit denselben Eigenschaften wurde die Substanz durch Erhitzen von Methoxyphenylessigsäuremethyläther (aus *p*-Oxyphenylessigsäuremethyläther durch Jodmethyl und Kali als ölige Flüssigkeit erhalten) mit wässerigem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohre auf 125° gewonnen; hierbei entsteht als Nebenproduct das Ammoniumsalz der Methoxyphenylessigsäure.

Aether der *p*-Oxyphenylessigsäure.

Der Methyl- und Aethyläther der *p*-Oxyphenylessigsäure wurden in der gewöhnlichen Weise, d. h. durch Sättigen der Lösungen der Säure in Methyl- resp. Aethylalkohol mit Chlorwasserstoff bereitet. Sie sind ölige Flüssigkeiten, die selbst in einem Gemisch aus fester Kohlensäure und Aether nur dickflüssig werden, aber nicht erstarren. Sie besitzen einen eigenthümlichen, schwachen, aber lange anhaftenden Geruch.

Der *p*-Oxyphenylessigsäuremethyläther siedet unter 760.5 mm Druck bei 310° (Thermometer ganz im Dampf). Seine Dichte, auf Wasser von 4° bezogen, betrug bei

0°	10°	20°
1.19477	1.18668	1.17863.

Die Refraction n_D bei 18.5° = 1.5338, die Dispersion $n_F - n_D$ = 0.0117132.

Der *p*-Oxyphenylessigsäureäthyläther siedet unter 760.5 mm Druck bei 314° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Seine Dichte, auf Wasser von 4° bezogen, ist bei

0°	9.5°	18.5°
1.13856	1.13047	1.12255.

Refraction bei 20° n_D = 1.5183. Dispersion bei 20° $n_F - n_D$ = 0.01071.

p-Oxyphenylacetamid wird durch Erhitzen des Aethyläthers mit wässerigem Ammoniak während 6 Stunden auf 105° erhalten (mit alkoholischem Ammoniak trat in derselben Zeit keine Veränderung ein). Es krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, farblosen Blättern, welche bei 175° schmelzen.

Darstellung von *p*-Oxybenzylamin.

Zur Gewinnung des *p*-Oxybenzylamins bieten sich mehrere Wege dar, von denen ich namentlich die beiden folgenden benutzt habe.

1. Ersetzung des Methyls im *p*-Methoxybenzylamin (Anisamin) durch Wasserstoff.

Da das Anisamin auf dem Wege, welcher ursprünglich zu seiner Darstellung geführt hat, schwer zugänglich ist, so habe ich mich zunächst bemüht, es nach der interessanten Methode von A. W. Hofmann, d. h. durch Behandlung von Methoxyphenylacetamid mit Brom und Alkali zu gewinnen. Diese Methode direct auf das Oxyphenylacetamid anzuwenden, verbot die Gegenwart des Phenolhydroxyls, welche jedenfalls zu einer tiefgehenden Bromirung des Productes Anlass gegeben hätte. Allein auch die methylirte Verbindung erleidet — wie auch das Phenylacetamid[1]) — bei diesem Verfahren eine theilweise Bromirung. Ausserdem ist auch die Ausbeute eine schlechte, da sich vorwiegend eine bromirte *p*-Methoxyphenylessigsäure bildet. Dieselbe ist in der alkalischen Lösung, aus welcher das Amin durch Wasserdampf abgetrieben ist, enthalten und kann aus dieser durch Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol gewonnen werden.

Die Monobrom-*p*-methoxyphenylessigsäure, $C_6H_3Br(O\overset{1}{C}H_3)(CH_2\overset{4}{C}OOH)$, bildet farblose, bei 114—115° schmelzende Blättchen, die sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol lösen. Aus der durch Ammoniak neutralisirten Lösung fällt Silbernitrat das

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte XVIII, 2738.

Silbersalz als amorphen, beim Erwärmen mit der Flüssigkeit krystallinisch werdenden Niederschlag. Die Formel $C_9H_8BrO_3Ag$ erfordert 30.68 pCt. Silber, gefunden wurden 30.49 pCt.

Des wenig befriedigenden Erfolges wegen wurde dieser Weg zunächst verlassen, später jedoch wieder aufgenommen, als sich in der Behandlung des Anisaldoxims mit Natriumamalgam ein bequemes Verfahren zur Gewinnung des Anisamins ergeben hatte[1]). Das Anisamin wird sowohl durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure, als auch durch Erhitzen mit starker Salzsäure auf etwa 130° leicht entmethylirt und in *p*-Oxybenzylamin verwandelt.

2. Behandlung von *p*-Amidobenzylamin mit der berechneten Menge salpetriger Säure.

Das Amidobenzylamin habe ich nicht auf dem von Amsel und Hofmann[2]) beschriebenen Wege dargestellt, sondern durch Reduction von *p*-Nitrobenzylamin, welches aus *p*-Nitrobenzylchlorid unter Benutzung der schönen Methode von Gabriel[3]) gewonnen war. In Bezug auf die Darstellung des *p*-Nitrobenzylphtalimids nach diesem Verfahren ist zu bemerken, dass das Erhitzen des *p*-Nitrobenzylchlorids mit Phtalimidkalium äusserst vorsichtig und unter langsamster Steigerung der Temperatur geschehen muss, weil sonst sofort Bräunung und Zersetzung eintritt.

Das nacheinander durch Ausziehen mit warmem Wasser[4]) und heissem Alkohol gereinigte Product der Reaction, das *p*-Nitrobenzylphtalimid krystallisirt aus heissem Eisessig in schönen gelben Prismen vom Schmelzpunkt 174—175°. Durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren auf 190—200° wird es in Phtalsäure und salzsaures *p*-Nitrobenzylamin zerlegt, dieses vermittelst Zinn und Salzsäure in salzsaures *p*-Amidobenzylamin übergeführt. Letzteres bildet ausser dem von Amsel und Hofmann beschriebenen Platindoppelsalz von der Formel $[C_6H_4(NH_2)CH_2NH_2, 2HCl]_2PtCl_4$ noch ein anderes, welches in goldgelben Nadeln von der Formel $C_6H_4(NH_2)CH_2NH_2, 2HCl, PtCl_4 + H_2O$ auftritt.

Durch Erwärmen von *p*-Amidobenzylamin in stark salzsaurer Lösung mit 1 Molekül Natriumnitrit wird in glatter Reaction salzsaures *p*-Oxybenzylamin erhalten (bis über 87 pCt. der berechneten Menge sind beobachtet).

---

[1]) Goldschmidt und Polonowska, diese Berichte XX, 2407.

[2]) Diese Berichte XIX, 1284.

[3]) Diese Berichte XX, 2224.

[4]) Den Zusatz von Natronlauge, den Gabriel für die Darstellung der *o*-Verbindung vorschreibt, unterliess ich, weil dadurch Rothfärbung eintritt.

Das *p*-Oxybenzylamin wird aus nicht zu verdünnten Lösungen seines salzsauren Salzes durch Ammoniak oder Natronhydrat in glänzenden rhombischen Täfelchen von der Zusammensetzung $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CH_2\overset{4}{N}H_2) + H_2O$ ausgeschieden (der ebene Winkel derselben beträgt ca. 79° resp. 101°). Bei der Abscheidung durch Natron ist ein Ueberschuss desselben möglichst zu vermeiden, da er die Fällung wieder löst. Die Analyse ergab:

0.2130 g gaben 0.4676 g Kohlensäure und 0.1509 g Wasser.

Dies entspricht:

	Berechnet	Gefunden
C	59.58	59.86 pCt.
H	7.80	7.87 »

Die neue Base schmilzt oberhalb 95° unter Schäumen und Entweichen des Krystallwassers. Jedoch ist eine directe Wasserbestimmung auf diesem Wege nicht ausführbar, da gleichzeitig unter Entwicklung des Geruches nach Ammoniak und Kresol eine tiefere Zersetzung eintritt. Der längere Zeit auf 100° erhitzte Rückstand erstarrt glasartig und löst sich in Salzsäure nur noch zum Theil unter Zurücklassung eines Harzes und selbst die Lösung scheint nicht mehr die ursprüngliche Base zu enthalten.

Das salzsaure *p*-Oxybenzylamin $C_6H_4(OH)CH_2NH_2, HCl$, ist in Wasser und auch in Alkohol leicht löslich und krystallisirt aus letzterem in grossen glänzenden Tafeln. Die Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.26	22.10 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet sternförmig vereinigte flache Nadeln von der Formel $[C_6H_4(OH)CH_2NH_2, HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O$.

Die Analyse zweier auf einander folgender Krystallisationen ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	28.18	27.90	27.96 pCt.
H_2O	5.20	5.16	5.43 »

p-Oxybenzylsenföl, $C_6H_4(\overset{1}{O}H)(CH_2\overset{4}{N}CS)$. Schwefelkohlenstoff wirkt auf festes oder in Alkohol gelöstes *p*-Oxybenzylamin nicht merklich ein. Dennoch enthält die gelinde erwärmte alkoholische Lösung das entsprechende sulfocarbaminsaure Salz, wie sich aus ihrem Verhalten gegen Quecksilberchlorid ergiebt. Mit einer wässerigen oder alkoholischen Lösung des letzteren entsteht ein gelblichweisser Niederschlag, der beim Erhitzen der Mischung sich schwärzt und in Schwefelquecksilber übergeht. Aether entzieht der Mischung nunmehr einen öligen Körper, welcher nach seinem Verhalten das gesuchte Senföl

ist. Es besitzt einen brennenden Geschmack und zieht auf der Haut eine Blase, jedoch viel langsamer als das Allylsenföl. Der stechende Senfölgeruch tritt erst beim Erhitzen auf, während das Oel in der Kälte nur einen schwachen anisartigen Geruch besitzt. Es löst sich, wie zu erwarten stand (meines Wissens ist es das erste hydroxylirte Senföl) in verdünnten Alkalien, während es in Wasser unlöslich ist. Mit Wasserdämpfen ist die Verbindung nur spurenweise flüchtig. Von einer Reindarstellung musste daher bis jetzt abgesehen werden.

399. Siegfried Litthauer: Ueber die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd.

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

(Eingegangen am 15. August.)

Durch die Einwirkung von Phosphoniumjodid auf Benzylalkohol im geschlossenen Rohre erhielt Ledermann[1]) Tetrabenzylphosphoniumjodid $P(C_7H_7)_4J$.

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. A. W. v. Hofmann untersuchte ich das Verhalten des Phosphoniumjodides gegen Benzaldehyd in der Erwartung, durch die reducirende Wirkung des Phosphoniumjodides zunächst den Benzylalkohol und alsdann das Tetrabenzylphosphoniumjodid zu gewinnen. Die Reaction, die nach Maassgabe der von Ledermann angegebenen Vorschriften unternommen wurde, verlief aber in vollständig anderer Richtung.

10 g Phosphoniumjodid und 5 g käufliches Benzaldehyd werden einer 4—5 stündigen Digestion bei 100° unterworfen. Beim Aufschmelzen der Röhren entweicht ein lang anhaltender Strom von Phosphorwasserstoff und Jodwasserstoffsäure. Das braune Reactionsproduct verwandelt sich, wenn man es mit Wasser gelinde erwärmt, in eine weisse, krystallinische Masse, welche ein Gemenge zweier Körper darstellt, während ein dritter Körper in der wässrigen Lösung sich befindet.

Monobenzylphosphinsäure.

Beim Eindampfen der wässrigen Lösung hinterbleibt eine etwas verharzte, paraffinähnliche Krystallmasse, welche sich in Alkohol löst und aus Eisessig in schönen, sternförmig gruppirten Prismen krystalli-

[1]) Diese Berichte XXI, 405.

sirt. In Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform sind dieselben unlöslich. Der Körper ist eine Säure, er löst sich in Alkalien und fällt auf Zusatz von stärkeren Säuren wieder aus, er röthet Lacmus und macht Kohlensäure aus ihren Verbindungen frei. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmilzt er constant bei 166°.

Die Analysen stimmen genau auf die Formel $P(C_7H_7)O(OH)_2$.

	Theorie für $PC_7H_9O_3$	Versuch I.	II.	III.
C	48.83	49.07	48.97	—
H	5.23	5.54	5.44	—
P	18.02	—	—	18.23

Dass die Säure der obigen Formel entsprechend zweibasisch ist, zeigt die Analyse des Silbersalzes. Zur Darstellung desselben wird die Säure in Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt, und das weisse, krystallinische Silbersalz durch Silbernitrat gefällt.

	Theorie für $PC_7H_7O_3Ag_2$	Versuch
Ag	55.95	55.65

Mononitrobenzylphosphinsäure.

1 g Benzylphosphinsäure wurde in 5 ccm in Eis gekühlter rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung auf Eisstückchen gegossen. Es scheidet sich ein gelblich gefärbter, krystallisirter Körper aus. Derselbe löst sich in viel Wasser sowie in Alkohol, ist in Aether schwer löslich und schiesst aus heisser concentrirter Salpetersäure in schönen, gelbgefärbten Nadeln an, die noch saure Eigenschaften haben. Die Krystalle zersetzen sich, ohne vorher zu schmelzen, gegen 217°.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $PC_7H_8NO_5$	Versuch
N	6.45	6.74

Dibenzylphosphinsäure, $P(C_7H_7)_2OOH$.

Diese Verbindung ist in der in Wasser unlöslichen Krystallmasse enthalten und kann durch Ausziehen mit Kalilauge und Ausfällen mit Salzsäure als weisser, krystallinischer Körper isolirt werden. Aus der heissen, alkoholischen Lösung scheidet sich die neue Verbindung in schönen, weissen Krystallen ab und wird durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt. So dargestellt, bildet die Säure grosse, silberglänzende Schuppen, die in Wasser unlöslich, in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn wenig, in heisser Salpetersäure leichter löslich sind. Die Krystalle schmelzen bei 191°. Die Dibenzylphosphinsäure ist nur eine schwache Säure. Lacmuspapier wird von ihrer Lösung nicht geröthet, Kohlensäure aus ihren Salzen nicht durch sie frei gemacht.

Die Analysen ergaben folgende auf die Formel $P(C_7H_7)_2OOH$ stimmende Zahlen:

	Theorie für $PC_{14}H_{15}O_2$	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C	68.29	67.97	67.67	—
H	6.09	6.47	6.44	—
P	12.60	—	—	13.00

Dibenzylphosphinsaures Kalium.

Die Säure wird möglichst genau mit Kalilauge neutralisirt, und in die Lösung Kohlensäure eingeleitet, um etwa vorhandenes überschüssiges Kali in Kaliumcarbonat überzuführen. Nach dem Eindampfen der Lösung wird der Rückstand mit absolutem Alkohol ausgezogen, die alkoholische Lösung verdunstet und der Rückstand zur vollständigen Entfernung des Kaliumcarbonats nochmals in Alkohol gelöst. Das nach dem Verdunsten des Alkohols verbliebene Salz ergab bei der Analyse folgende Werthe:

	Theorie für $PC_{14}H_{14}O_2K$	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C	59.15	58.67	—	—
H	4.93	5.36	—	—
K	13.73	—	13.71	13.55

Das Silbersalz, ein weisser, krystallinischer Körper, wird erhalten, indem man die Säure in Ammoniak löst, das überschüssige Ammoniak verjagt und das Salz durch Silbernitrat fällt.

Die Silberbestimmungen ergaben jedoch niemals auf die Formel $P(C_7H_7)_2OOAg$ stimmende Zahlen, differirten vielmehr von der Formel und unter einander ungefähr um $1^1/_2$ pCt. Die Kohlenwasserstoffbestimmung lieferte dagegen mit der Formel übereinstimmende Werthe:

	Theorie für $PC_{14}H_{14}O_2Ag$	Versuch
C	47.59	48.02
H	3.97	4.24

Das Silbersalz lässt sich aus keinem Lösungsmittel umkrystallisiren. Auf Zusatz von stärkeren Säuren regenerirt sich die Dibenzylphosphinsäure. Dass das Salz die ihm zugeschriebene Constitution dennoch hat, zeigt der aus ihm hergestellte Methylester.

Methylester, $P(C_7H_7)_2OOCH_3$.

Ein Gemenge von Methyljodid und dem Silbersalz der Dibenzylphosphinsäure wird im Druckfläschchen eine Stunde lang im Wasserbade erhitzt, das Reactionsproduct mit Alkohol extrahirt, das gebildete Jodsilber abfiltrirt und das Filtrat verdunstet. Es hinterbleibt eine paraffinähnliche, gelblich gefärbte Masse, die aus heissem Ligroïn in prächtigen, büschelförmig vereinigten, seideglänzenden Prismen an-

schiesst. Die Krystalle schmelzen bei 75°. Mehrere Elementaranalysen, die mit Kupferoxyd ausgeführt wurden, ergaben stets zu niedrige Zahlen für den Kohlenstoffgehalt. Erst eine Verbrennung mit Bleichromat, unter Zusatz von Kaliumbichromat, führte zu folgenden, auf die Formel $P(C_7H_7)_2OOCH_3$ gut stimmenden Werthen:

	Theorie für $PC_{15}H_{17}O_2$	Versuch
C	69.23	69.60
H	6.54	6.74

Dinitrodibenzylphosphinsäure.

Die Dibenzylphosphinsäure wird in kleinen Portionen in mit Eis gekühlter, rauchender Salpetersäure gelöst. Giesst man diese Lösung auf Eisstückchen, so scheidet sich eine weissgelbe, zähe Masse aus, die sich in heissem Eisessig löst. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt der Nitrokörper in schönen, gelblich gefärbten Würfeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren bei 210—212° schmelzen.

Die Analysen führten zu der Formel:

$$P(C_7H_6NO_2)_2OOH.$$

	Ber. für $PC_{14}H_{13}N_2O_6$	Gefunden I.	II.	III.	
C	50.0	49.6	—	—	pCt.
H	3.9	—	4.1	—	»
N	8.3	—	—	8.3	»

Tribenzylphosphinoxyd, $P(C_7H_7)_3O$.

Der dritte bei der Hauptreaction (siehe oben) entstandene neutrale Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadeln. Dieselben sind unlöslich in Wasser, löslich in Aether, Chloroform und Benzol. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 213°. Die neue Verbindung ist Tribenzylphosphinoxyd.

Ihre Analyse lieferte folgende Zahlen:

	Theorie für $PC_{21}H_{21}O$	Versuch
C	78.70	78.42
H	6.87	6.88

Das Tribenzylphosphinoxyd ist schon von Fleissner[1]) aus Phosphoniumjodid und Benzalchlorid dargestellt worden. Fleissner betont die leichte Löslichkeit der Verbindung in alkoholischer Salzsäure und giebt an, dass man aus dieser Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Metallchloriden Additionsproducte von der Formel: $3[P(C_7H_7)_3O]$, $MeClx$ erhält, die durch Wasser in ihre Componenten gespalten werden. Ich habe diese Angabe bei einem mit Platinchlorid vorgenommenen Versuche bestätigt gefunden.

[1]) Diese Berichte XIII, 1664.

Für die Entstehung der drei oben beschriebenen Verbindungen lassen sich folgende Gleichungen aufstellen:

$$\text{I.}\quad PH_4J + 2C_6H_5COH = P(C_7H_7)_2OOH + HJ.$$

$$\text{II.}\quad 2PH_4J + 4C_6H_5OH = P(C_7H_7)O(OH)_2 + (PC_7H_7)_3O + 2HJ.$$

Lässt man Phosphoniumjodid auf Benzaldehyd in den durch diese Gleichungen bestimmten Mengenverhältnissen reagiren (z. B. 10 g Phosphoniumjodid auf 13 g Benzaldehyd), so entweicht beim Oeffnen der Röhre kein Phosphorwasserstoff mehr, und man erhält eine erheblich bessere Ausbeute als vorher.

Die analogen Phosphinsäuren resp. Phosphinoxyde sind in der Methyl- und Aethylreihe von A. W. v. Hofmann und in der Phenylreihe von Michaelis und Graeff durch Oxydation der entsprechenden Phosphine mit rauchender Salpetersäure dargestellt worden. Es ist deshalb anzunehmen, dass man auch die oben beschriebenen Körper durch Oxydation der Benzylphosphine wird erhalten können.

Schliesslich will ich noch erwähnen, dass die oben genannten Verbindungen äusserst beständig sind. Jodwasserstoffsäure und Phosphor greifen sie selbst bei 180° im eingeschlossenen Rohr nicht an, ebenso wenig gelang eine Oxydation der Verbindungen mit Kaliumpermanganat, Chromsäure und Salpetersäure.

---

400. Ernst Brandis: Ueber Condensationen mit dem α-Naphtalinaldehyd.

[Mittheilung aus dem Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 5. August.)

Der α-Naphtalinaldehyd ist zuerst im vorigen Jahre von Bamberger und Lodter[1]), und zwar aus dem α-Naphtobenzylamin erhalten worden. Letzteres wurde nach der Angabe von A. W. Hofmann[2]) aus dem α-Naphtonitril gewonnen. Obwohl das Verfahren zeitraubend ist und die Ausbeuten zu wünschen übrig lassen, musste es zur Darstellung des Aldehyds für die im Folgenden beschriebenen Condensationen angewandt werden, da bisher alle Versuche, zum Aldehyd auf anderem, bequemeren Wege zu gelangen, fehlgeschlagen sind.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 259.

[2]) Diese Berichte I, 101.

In seinem Verhalten entspricht der α-Naphtalinaldehyd im Allgemeinen dem Benzaldehyd, nur verlaufen die angestellten Reactionen, wie es vorauszusehen war, weit langsamer als bei diesem, oder gelingen überhaupt nicht, da wahrscheinlich der zweite Kohlenstoffring des Naphtalins beeinträchtigend wirkt.

Zu den einzelnen Versuchen wurde der Aldehyd aus der Bisulfitverbindung frisch bereitet.

Einwirkung von Ammoniak und Ammoniakderivaten auf den α-Naphtalinaldehyd.

Zunächst wurde die Einwirkung von Ammoniak nach der für den Benzaldehyd bekannten Methode zur Darstellung des Hydrobenzamids der α-Naphtalinreihe versucht. Es bildete sich eine zähe, undurchsichtige, hellgelb gefärbte Masse, aus der kein krystallisirtes Product abgesondert werden konnte. Die Masse löst sich in heissem Alkohol. Bei Zusatz einer verdünnten Säure wird sofort der Aldehyd unter Bildung eines Ammoniumsalzes regenerirt.

Bessere Resultate wurden durch die Vereinigung des Aldehyds mit den primären aromatischen Aminen erzielt. Der Austritt von einem Molekül Wasser und die Bildung des Condensationsproductes vollzieht sich in allen Fällen in der glattesten Weise.

α-Naphtobenzylidenanilin, $C_{10}H_7CH:NC_6H_5$ [1]).

Zu einer Lösung von 2.5 g α-Naphtalinaldehyd in der dreifachen Menge absoluten Alkohols wurde 1.5 g Anilin gesetzt und das Gemenge bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Nach einiger Zeit schieden sich grosse, gelbe, zu Warzen angeordnete Nadeln von α-Naphtobenzylidenanilin aus der Lösung aus. Um die Reaction zu vervollständigen, erwärmte ich noch einige Stunden auf dem Wasserbade. Die nach dem Erkalten ausgeschiedene Krystallmasse wurde auf ein Filter gebracht. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigten die blassgelben Nadeln den Schmelzpunkt 71°. Eine Stickstoffbestimmung der im Exsiccator bis zum constanten Gewicht getrockneten Substanz gab folgendes Resultat:

Substanz 0.1785; Stickstoff 9.4 ccm; Barom. 723; Temp. 12°.

Ber. für $C_{10}H_7CH:NC_6H_5$		Gefunden
N	6.06	5.94 pCt.

[1]) Was die Nomenclatur der beschriebenen Verbindungen anlangt, so bin ich der von Bamberger (diese Berichte XX, 1119 und 1703) vorgeschlagenen gefolgt, da die sonst angewandten Benennungen zu Irrthümern Veranlassung geben konnten. Der Complex $C_{10}H_7CH_2$ wurde mit Naphtobenzyl bezeichnet.

α-Naphtobenzyliden-*o*-toluidin, $C_{10}H_7CH:NC_6H_4CH_3$.

1.5 g Aldehyd, in absolutem Alkohol gelöst, wurden mit 1.1 g *o*-Toluidin versetzt und auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten der Lösung setzte sich auf dem Boden des Gefässes ein braun gefärbtes, schweres Oel ab. Die überstehende alkoholische Lösung wurde abgegossen und das Oel in der Kälte im Exsiccator stehen gelassen. Nach Verlauf mehrerer Tage hatte sich aus dem Oele eine reichliche Menge grosser, gelber, durchsichtiger Krystalle abgeschieden, denen jedoch noch Oel anhaftete. Zur Befreiung von demselben wurde die Krystallmasse auf Thonteller gebracht und dann aus Alkohol umkrystallisirt. So wurde die Substanz in sternförmig gruppirten Blättchen erhalten, die bei 59° schmolzen. Bei einer Stickstoffbestimmung lieferten

0.1430 g Substanz 7.4 ccm Stickstoff. Barom. 718; Temp. 12°.

Ber. für $C_{10}H_7CH:NC_6H_4.CH_3$	Gefunden
N 5.72	5.80 pCt.

α-Naphtobenzyliden-*p*-toluidin, $C_{10}H_7.CH:N.C_6H_4CH_3$.

Die Darstellung geschah in derselben Weise, wie beim Anilid und *o*-Toluid. Die beiden Componenten, in absolutem Alkohol gelöst, vereinigten sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade leicht, und nach dem langsamen Erkalten war die Lösung mit langen, gelben Nadeln des *p*-Toluids erfüllt. Dasselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 93°.

Stickstoffbestimmung:

Substanz 0.2040; Stickstoff 11.2 ccm; Barom. 719; Temp. 13°.

Ber. für $C_{10}H_7.CH:NC_6H_4.CH_3$	Gefunden
N 5.72	6.13 pCt.

α-Naphtobenzyliden-*α*-naphtylamin, $C_{10}H_7.CH:N.C_{10}H_7$.

Beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von 0.8 g Aldehyd mit einer solchen von 0.75 g *α*-Naphtylamin auf dem Wasserbade geht ebenfalls die Condensation vor sich. Beim Erkalten scheiden sich aus der Lösung Oeltröpfchen aus, die beim Umschütteln zu einer Krystallmasse erstarren. Dieselbe ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, leichter in heissem, und krystallisirt daraus in zu Warzen vereinigten Prismen, die bei 117° schmelzen.

Stickstoffbestimmung:

Substanz 0.1440; Stickstoff 6.8 ccm; Barom. 724; Temp. 12°.

Ber. für $C_{10}H_7CH:N.C_{10}H_7$	Gefunden
N 4.98	5.34 pCt.

Fast mit der gleichen Leichtigkeit, wie mit den aromatischen Aminen, tritt der *α*-Naphtalinaldehyd mit Hydroxylamin in Reaction,

und ich konnte so glatt zu dem dem Benzaldoxim analogen Körper gelangen, indem ich die von Petraczek angegebene Methode[1]) in Anwendung brachte, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Einwirkung längere Zeit stattfinden muss, als dort vorgeschrieben ist.

α-Naphtobenzaldoxim, $C_{10}H_7 . C\begin{matrix}H\\ \diagup\\ \diagdown\\ N.OH\end{matrix}$

In einem Kolben wurden 2 g α-Naphtalinaldehyd mit einer wässrigen Lösung von etwas mehr, als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins versetzt, überschüssige Soda zugegeben und schliesslich Alkohol zugefügt, bis eine klare Lösung des Gemenges eintrat. Der Kolben wurde mit Kohlensäure gefüllt, verschlossen und unter öfterem Umschütteln fünf Tage stehen gelassen. Alsdann wurde der Inhalt mit Aether extrahirt und die ätherische Lösung getrocknet. Liess ich den Aether freiwillig verdunsten, so blieb das gebildete Aldoxim als schwach gelblich gefärbte Krystallmasse zurück. Beim schnelleren Abdampfen des Aethers bildete sich zuerst ein Oel, welches beim Umrühren mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrte. Das Aldoxim wurde zunächst in alkoholischer Lösung mit Thierkohle behandelt und so in noch wenig gefärbten Nadeln erhalten. Zur weiteren Reinigung[2]) wurden dieselben in Natronlauge gelöst, die Lösung mit Aether geschüttelt, die ätherische Lösung abgehoben und nun so lange Kohlensäure eingeleitet, bis alles Aldoxim wieder ausgefallen war. Alsdann wurde dasselbe mit Aether aufgenommen und aus Alkohol umkrystallisirt und bildete so völlig farblose Nädelchen, die bei 98° schmolzen. In Wasser ist das Aldoxim schwer löslich und krystallisirt aus viel kochendem Wasser in prächtigen, langen Nadeln. Wird das Aldoxim mit Salzsäure gekocht, so wird der Aldehyd leicht regenerirt. Eine Stickstoffbestimmung der im luftverdünnten Raume getrockneten Substanz lieferte folgendes Resultat:

Substanz 0.2240; Stickstoff 17.1 ccm; Barom. 703; Temp. 10°.

Ber. für $C_{10}H_7CH.NOH$	Gefunden
N 8.19	8.44 pCt.

Anlagerung von Blausäure an den α-Naphtalinaldehyd.

Das beste Verfahren, um an Benzaldehyd Cyanwasserstoff anzulagern, rührt von Spiegel[3]) her. Mittelst der von ihm beschriebenen Methode gelingt es sehr leicht, aus dem Benzaldehyd das Mandelsäurenitril darzustellen, welches weiterhin glatt in Mandelsäure übergeführt

---

[1]) Diese Berichte XV, 2785.
[2]) Beckmann, diese Berichte XX, 2766.
[3]) Diese Berichte XIV, 239.

werden kann. Ich musste daher annehmen, dass das genannte Verfahren auch beim α-Naphtalinaldehyd den günstigsten Erfolg haben werde. Doch bestätigte sich hier die Erfahrung, dass dieser Aldehyd ungleich schwerer angreifbar ist, als der Benzaldehyd. Bei der Einwirkung von nur einem Molekül Cyankalium und der entsprechenden Menge Chlorwasserstoff war nur eine sehr geringe Veränderung des Aldehydes wahrzunehmen. Die Reaction vollzog sich mit einiger Vollständigkeit erst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses beider Reagentien.

3 g α-Naphtalinaldehyd wurden mit 12 g reinem Cyankalium, welches mit wenig Wasser angefeuchtet war, zu einem Brei verrührt. Zu demselben wurden mittelst eines Tropftrichters unter beständigem Umrühren 25 g starker Salzsäure allmählich zugelassen, während das Reactionsgemisch durch Eis in guter Kühlung erhalten wurde. Die schwachgelbliche Farbe des Aldehyds war nunmehr in eine orangegelbe übergegangen. Es hatte sich gebildet das

α-Naphtylglycolsäurenitril, $C_{10}H_7.CHOH.CN$.

Dasselbe stellt ein gelbes, dickflüssiges Oel dar, welches sich nicht in Wasser, aber leicht in Alkohol und Aether löst. Das Oel wurde mit Aether aufgenommen, der aus Chlorkalium bestehende Salzbrei mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung filtrirt und der Aether verdunstet. Das zurückbleibende Nitril wurde mit concentrirter, kalter Chlorwasserstoffsäure übergossen, einen Tag im Kolben stehen gelassen und dann noch zwei Stunden zum Sieden erhitzt, wonach der grösste Theil als verseift gelten durfte. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit schieden sich beim Umschütteln weisse Wärzchen von Mandelsäure aus. Um dieselben von unverändertem Nitril, Harz und anderen Verunreinigungen zu befreien, wurde der Kolbeninhalt mit Natriumcarbonat neutralisirt, die Lösung filtrirt und ausgeäthert. Nach dem Abheben der Aetherschicht wurde wieder angesäuert, und jetzt fiel die Säure zunächst in Form von Oeltröpfchen aus, die mit Aether aufgenommen wurden. Nach dem Verdunsten desselben hinterbleibt ein schwach gefärbtes Oel, aus welchem sich beim Stehen, namentlich beim Hinzufügen eines Tropfens Wasser, die Säure in Krystallen ausscheidet. Wenn nöthig, muss die Operation zur Reinigung nochmals wiederholt werden.

α-Naphtylglycolsäure, $C_{10}H_7CHOH.COOH$.

Die so dargestellte Mandelsäure der α-Naphtalinreihe ist ein in Aether und Alkohol sehr leicht, in Wasser ziemlich löslicher Körper, welcher aus der wässrigen Lösung, wenn man dieselbe bei sehr gelinder Wärme verdampfen lässt, in schönen, farblosen Nädelchen, die sich zu regelmässigen, rosettenartigen Aggregaten vereinigen, erhalten

werden kann. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 80—81°. Um die Substanz ganz wasserfrei zu erhalten, musste ich sie feingepulvert tagelang im luftverdünnten Raume stehen lassen, da sie das letzte anhaftende Wasser nur sehr allmählich abgiebt. Die auf solche Weise getrocknete Säure gab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

0.1845 g Substanz gaben 0.4800 g Kohlensäure und 0.0895 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_7.CHOH.COOH$		Gefunden
C	71.29	70.95 pCt.
H	4.95	5.38 »

Das Baryumsalz der Säure wird erhalten, wenn man zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes Chlorbaryum zufügt. Es fällt als weisser Niederschlag aus, der sich in viel kochendem Wasser löst und sich beim Erkalten in mikroskopischen Kryställchen wieder ausscheidet.

Das Silbersalz, erhalten mittelst Silbernitratlösung, fällt als pulvriger Niederschlag aus, der in Wasser so gut wie unlöslich ist und sich an der Luft bald rosa färbt.

Benzoïncondensation des α-Naphtalinaldehydes.

Es wurde ein Versuch gemacht, die Benzoïncondensation mit dem α-Naphtalinaldehyd auszuführen, doch gelang es trotz mehrfach abgeänderter Bedingungen nicht, ein analysirbares Product zu erhalten.

Anwendung der Perkin'schen Reaction auf den α-Naphtalinaldehyd.

Die Reaction zwischen essigsaurem Natrium, Essigsäureanhydrid und dem α-Naphtalinaldehyd ist eine bei Weitem langsamere, als beim Benzaldehyd. Lässt man die Einwirkung bei 150° einen Tag lang vor sich gehen, wie es bei jenem geschieht, so ist die Menge der gebildeten Zimmtsäure noch verschwindend klein. Am günstigsten erwies sich folgendes Verfahren der Darstellung:

2 Gewichtstheile Aldehyd, 1 Gewichtstheil entwässertes essigsaures Natrium werden mit 10 Gewichtstheilen Essigsäureanhydrid im Kolben am Rückflusskühler 50 Stunden erhitzt und zwar so, dass die Temperatur, bei 145° beginnend, von Tag zu Tag wenig gesteigert, schliesslich bis auf 180° gebracht wurde. Beim jedesmaligen Abkühlen des Kolbens wurde Kohlensäure eingeleitet, um eine Oxydation des Aldehyds zu vermeiden.

Statt am Rückflusskühler kann auch im Rohr erhitzt werden, und zwar genügen hierbei schon etwa 30 Stunden, doch darf man die Temperatur nicht über 160° steigern, da sonst leicht mehr harzige Nebenproducte entstehen. Ueberhaupt lieferte das erstere Verfahren meist etwas bessere Ausbeuten, allerdings ist es auch umständlicher.

Die so erhaltene Reactionsflüssigkeit wurde noch heiss in Wasser gegossen, alsbald ein kräftiger Dampfstrom hindurch geleitet und so der noch unangegriffene Aldehyd übergetrieben. Alsdann wurde der Kolbeninhalt bis zur alkalischen Reaction mit festem, kohlensaurem Natrium versetzt, von den gebildeten harzigen und öligen Producten abfiltrirt und angesäuert, die in weissen Flocken ausgefallene Säure auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Aus den harzigen Massen, die sich in grösserer Menge bilden, wenn die Darstellung im geschlossenen Rohre geschieht, kann noch Säure gewonnen werden. Zu diesem Zwecke wird der Harzrückstand in heissem Alkohol gelöst, die Lösung in viel Wasser gegossen und angesäuert. Der entstandene Niederschlag wird auf ein Filter gebracht und in kohlensaurem Natrium gelöst. Vom ungelöst bleibenden Rückstand wird filtrirt und aus dem Filtrat die Säure mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt.

Die auf die beschriebenen Weisen erhaltene Säuremenge betrug 45—50 pCt. der theoretischen Ausbeute, doch zeigte sie auch nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol keinen scharfen Schmelzpunkt. Derselbe lag jedesmal, sei es, dass die Reaction im Rohr oder im offenen Kölbchen vorgenommen war, zwischen 180° und 200°, zwischen welchen Grenzen ein allmähliches Schmelzen stattfand.

Zur Reinigung der Zimmtsäure, resp. deren Trennung von Nebenproducten unterwarf ich die gewonnene rohe Säure der fractionirten Krystallisation aus kochendem Wasser. ½ L Wasser, in dem etwa 1.5 g Säure suspendirt waren, wurde zum Kochen erhitzt und schnell filtrirt. Ein Theil der Säure war gelöst und fiel beim Erkalten des Filtrats krystallinisch wieder aus. Die grössere Menge war ungelöst auf dem Filter zurückgeblieben und wurde nun noch fünf Male derselben Operation unterworfen, indem jedesmal ½ L Wasser zur Absonderung einer neuen Fraction angewandt wurde. Auf diese Weise wurden einestheils sechs Fractionen mit allmählich von 157—206° steigenden Schmelzpunkten erhalten, anderentheils eine einheitliche Säure, die nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol fast scharf bei 211—212° schmolz.

Es ist die

α-Naphtozimmtsäure, $C_{10}H_7.CH:CH.COOH$.

Dieselbe krystallisirt aus Alkohol in fast farblosen, baumförmig angeordneten Nädelchen oder spirillenartigen Gebilden, aus Wasser in mikroskopischen Nadeln. In Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, etwa 1 Th. in 7000 Th. kochenden Wassers.

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

I. 0.1980 g Substanz gaben 0.5695 g Kohlensäure und 0.0950 g Wasser.
II. 0.1740 g Substanz gaben 0.5025 g Kohlensäure und 0.0830 g Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_7CH:CH.COOH$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	78.79	78.43	78.74	pCt.
H	5.05	5.30	5.29	»

Die Salze dieser Säure verhalten sich ähnlich denen der gewöhnlichen Zimmtsäure. Aus der neutralen Lösung des Ammoniaksalzes fällt durch Chlorcalcium ein weisser Niederschlag aus, der sich beim Kochen in viel Wasser löst.

Beim Erkalten der Lösung krystallisirt das Calciumsalz in wasserhellen, glänzenden Blättchen wieder aus. Das auf gleiche Weise erhaltene Baryumsalz scheidet sich in büschelförmig angeordneten Nadeln aus. Kupfersulfat liefert einen unlöslichen, pulverigen Niederschlag. Beim Zusatz von etwas Essigsäure löst sich derselbe etwas beim Erhitzen und krystallisirt aus der erkaltenden Lösung in baumförmigen Gebilden.

Die bei der Isolirung der Zimmtsäure gewonnenen, zwischen 157 und 206° schmelzenden Fractionen unterwarf ich abermals der Krystallisation aus heissem Wasser, um auf diese Weise womöglich zu einer zweiten einheitlichen Substanz zu gelangen. Ein scharfer Schmelzpunkt konnte jedoch so nicht erreicht werden, und auch ein Versuch, aus der in Natriumcarbonat gelösten Substanzenmischung durch fractionirte Fällung mittelst verdünnter Schwefelsäure einen scharf schmelzenden Körper zu erhalten, hatte keinen günstigen Erfolg. Auf beide Weisen wurden nur Säuregemische erhalten, deren Schmelzpunkt bei wiederholten Darstellungen im Durchschnitt 157—167° betrug.

Eine sichere Entscheidung liess sich daher über die Natur der bei der Darstellung der Zimmtsäure entstehenden zweiten Säure nicht treffen, doch legte ihr ganzes Verhalten die Vermuthung nahe, dass dieselbe eine isomere Zimmtsäure und nicht etwa die durch α-Naphtoësäure verunreinigte Zimmtsäure sei.

Als Beleg mag das Verhalten der Säure gegen Kaliumpermanganatlösung Erwähnung finden. Setzt man zu der Lösung der α-Naphtozimmtsäure in Natriumcarbonat tropfenweise Permanganatlösung, so wird dieselbe momentan entfärbt, bis sämmtliche Säure in den α-Naphtalinaldehyd übergegangen ist. Der Niederschlag von Braunstein wird in schwefliger Säure gelöst und der Aldehyd mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Aethers wird von Neuem Permanganatlösung zugefügt und im Wasserbade etwas erwärmt. Setzt man dann schweflige Säure und etwas verdünnte Schwefelsäure zu, so fällt die gebildete α-Naphtoësäure aus. Diese für ungesättigte Verbindungen charakteristische Reaktion verläuft in ganz gleicher Weise, wie bei der α-Naphtozimmtsäure, auch bei den niedrigst schmelzenden der oben erwähnten Fractionen. Als niedrigste derselben wurde durch Ausäthern des Filtrates der durch Schwefelsäure gefällten Zimmtsäure eine Säure-

menge erhalten, die aus Alkohol in blassgefärbten Krystallen sich ausschied und schon bei 155—160° schmolz. Dieselbe musste, wenn man die Bildung von α-Naphtoësäure annahm, fast nur aus solcher bestehen. Doch auch hier trat momentan Entfärbung der zugesetzten Permanganatlösung ein; es hatte sich eine beträchtliche Menge Aldehyd gebildet, daneben war jedoch beim Ansäuern eine Ausfällung von α-Naphtoësäure nicht zu bemerken. Dieselbe bildete sich erst bei weiterer Oxydation, wie oben für die α-Naphtozimmtsäure angegeben war.

Erst dann wird man zu einem endgültigen Resultat in dieser interessanten Frage gelangen können, wenn man mit grösseren Quantitäten der Zimmtsäure arbeitet, als ich sie unter Händen hatte.

Derivate der α-Naphtozimmtsäure.

Durch Anlagern von Wasserstoff und von Brom gelingt es leicht, Additionsproducte der α-Naphtozimmtsäure darzustellen. Man gelangt so zu der β-Naphtylpropionsäure und deren Dibromid.

β-Naphtylpropionsäure, $C_{10}H_7CH_2CH_2.COOH$.

Zur Darstellung der Säure wure 1 g α-Naphtozimmtsäure in einer Stöpselflasche in Wasser suspensirt, festes Natriumamalgam in kleinen Stückchen zugegeben und einige Zeit stehen gelassen, indem öfter kräftig umgeschüttelt wurde. Nach zwei bis drei Tagen ist die Reduction vollendet, was sich dadurch zu erkennen giebt, dass ein Tropfen verdünnter Permanganatlösung durch eine Probe der Säurelösung nicht mehr entfärbt wird. Während der Reaction wurde der Ueberschuss an Natronlauge durch Zufügen von verdünnter Schwefelsäure paralysirt. Nach beendigter Reaction wurde die entstandene Säure mit Schwefelsäure ausgefällt, auf ein Filter gebracht und mit Wasser ausgewaschen. Aus Alkohol umkrystallisirt bildet die Säure farblose Nädelchen, die bei 148° schmelzen. In kochendem Wasser lösen sie sich ziemlich leicht und krystallisiren beim Erkalten wieder aus. Die bei 100° getrocknete Substanz wurde analysirt:

0.1230 g Substanz gaben 0.3515 g CO_2 und 0.0715 g H_2O.

Ber. für $C_{10}H_7CH_2CH_2.COOH$		Gefunden
C	78.00	77.94 pCt.
H	6.00	6.42 »

Dibrom-α-Naphtohydrozimmtsäure, $C_{10}H_7.CHBr.CHBr.COOH$.

Lässt man zur Darstellung des Dibromids der α-Naphtozimmtsäure Bromdämpfe direct längere Zeit auf die Zimmtsäure einwirken, so findet Zersetzung der Substanz statt. Am geeignetsten zur Darstellung

erwies sich folgendes Verfahren: 1 g Säure wurde in wenig Chloroform suspendirt, und Brom, welches in Chloroform gelöst war, in kleinem Ueberschuss unter guter Kühlung und Umschütteln allmählich hinzugefügt. Nach kurzer Zeit war eine klare Lösung entstanden. Dieselbe wurde einige Zeit stehen gelassen, und dann das überschüssige Brom durch tropfenweise bis zur Entfärbung zugesetzte Lösung von schwefliger Säure beseitigt. Beim Verdunsten der Lösung bei Zimmertemperatur blieb das Dibromid als weisse Krystallmasse zurück. Dieselbe, zwischen Fliesspapier abgepresst und aus Chloroform umkrystallisirt, schied sich in schönen wasserhellen Blättchen ab, die bei 189° unter Zersetzung schmolzen. Aus Aether krystallisirt die Substanz in kleinen Büscheln.

Eine Brombestimmung nach Carius hatte folgendes Ergebniss:
0.1845 g Substanz gaben 0.1930 g AgBr.

Ber. für $C_{10}H_7CHBr.CHBr.COOH$	Gefunden
Br. 44.69	44.51 pCt.

Reduction des Dibromids. Eine kleine Menge der Dibromzimmtsäure wurde in wenig Eisessig gelöst, darauf Zinkstaub allmählich in kleinen Portionen unter gutem Umschütteln zugesetzt. Zuerst wurde das Reactionsgemisch mit Wasser gekühlt, dann einige Zeit stehen gelassen und schliesslich ganz gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Nachdem vom Zinkstaub abfiltrirt war, wurde die Eisessiglösung in viel Wasser gegossen, worauf sich ein starker flockiger Niederschlag abschied. Derselbe wurde auf ein Filter gebracht, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte Krystallform und Schmelzpunkt der α-Naphtozimmtsäure. Dieselbe hatte sich durch die Reduction zurückgebildet.

Weniger leicht als die Bildung der beschriebenen Wasserstoff- und Bromadditionsproducte, vollzieht sich die Anlagerung von Bromwasserstoff an die α-Naphtozimmtsäure. Wird die Säure in bei 0° gesättigter Bromwasserstoffsäure suspendirt, in einem fest verschlossenen Gefässe unter öfterem Umschütteln acht Tage stehen gelassen, so findet, im Gegensatz zu dem Verhalten der gewöhnlichen Zimmtsäure, keine Einwirkung statt. Die Säure wird unverändert zurückgewonnen. Die Reaction gelingt erst bei höherer Temperatur unter Druck, gemäss dem von Einhorn [1]) für die Nitrozimmtsäure beschriebenen Verfahren.

α-Naphtyl-β-Brompropionsäure, $C_{10}H_7.CHBr.CH_2.COOH$.

3 g α-Naphtozimmtsäure wurden im Rohr mit der zehnfachen Menge Eisessig, der bei 0° mit Bromwasserstoff gesättigt war, etwa 2½—3 Stunden im Wasserbade bis auf 100° erwärmt. Das noch

[1]) Diese Berichte XVI, 2208.

warme Rohr wurde geöffnet. Nach dem Erkalten hatten sich bräunlich gefärbte Krystalle im Rohr abgesetzt. Der Rohrinhalt wurde mit Chloroform versetzt, in Wasser gegossen und stark geschüttelt. Die gebildete Hydrobromsäure ging in das Chloroform über. Die Chloroformlösung wurde nochmals mit Wasser durchgeschüttelt und nach dem Abheben der wässerigen Schicht verdunstet. Die Hydrobromsäure hinterblieb in schwach bräunlich gefärbten Krystallen. Zur Reinigung wurden dieselben abermals in Chloroform gelöst und unter Zusatz von Thierkohle gekocht. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten der Lösung blieb die Säure als schneeweisse Krystallmasse zurück. Dieselbe bestand aus farblosen Nadeln, die bei 216° schmolzen. Bei einer Brombestimmung gaben:

0.2245 g Substanz 0.1505 g AgBr.

Ber. für $C_{10}H_7CHBr.COOH$	Gefunden
Br 28.68	28.51 pCt.

Suspendirt man die α-Naphtyl-β-brompropionsäure in wenig Wasser, giebt in der Kälte eine Lösung von kohlensaurem Natrium zu und schüttelt um, so wird die Flüssigkeit *sofort milchig trübe, und man* nimmt einen deutlichen Styrolgeruch wahr. Beim Stehen der Flüssigkeit scheiden sich Oeltröpfchen aus. Dieselben sind das

α-Naphtalinstyrol, $C_{10}H_7 . CH:CH_2$.

Das in der Flüssigkeit suspendirte Oel wird mit Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten desselben bleibt das α-Naphtalinstyrol als schwach gelblich gefärbtes Oel zurück, welches aromatisch, dem Styrol des Benzols ähnlich, aber weit schwächer riecht. Eine Siedepunktsbestimmung konnte nicht ausgeführt werden, da die Flüssigkeitsmenge (aus 2.5 g der Hydrobromsäure etwa 1 g Styrol) nicht ausreichte. Dieselbe wurde daher sofort der Bromirung unterworfen.

α-Naphtalinstyroldibromid, $C_{10}H_7 . CHBr . CH_2Br$.

Zu 1 g α-Naphtalinstyrol, welches in Chloroform gelöst war, wurde unter guter Kühlung etwas mehr als die theorethische Menge Brom, ebenfalls in Chloroform gelöst, tropfenweise zugefügt. Zuerst trat die Entfärbung momentan ein, allmählich langsamer. Schliesslich verschwindet die Farbe des Broms nicht mehr. Nach einigem Stehen wurde die Lösung langsam verdunstet und es blieb das Bromid in farblosen Täfelchen zurück, die aus Chloroform umkrystallisirt wurden. Sie schmelzen alsdann bei 168° und sind in Alkohol sehr schwer löslich.

Eine Brombestimmung lieferte folgendes Resultat:

0.1475 g Substanz gaben 0.1765 g Silberbromid.

Ber. für $C_{10}H_7CHBr.CH_2Br$	Gefunden
Br 50.95	50.91 pCt.

401. Felix B. Ahrens: Ueber das Mandragorin.

[Aus dem phytochemischen Laboratorium des pflanzenphysiologischen Instituts zu Breslau.]

(Eingegangen am 14. August.)

Vor einiger Zeit machte ich eine vorläufige Mittheilung über die Alkaloïde der Radix Mandragorae. Durch Extraction der gepulverten Wurzel mit Alkohol wurde ein unreines Alkaloïd in Form eines spröden, gelblichen Harzes gewonnen, das durch das Golddoppelsalz identificirt und »Mandragorin« genannt wurde. Dasselbe wurde als neues Isomeres des Atropins etc. $C_{17}H_{23}NO_3$ angesprochen.

Aus dem Pressrückstande wurden durch saures Wasser Spuren eines Alkaloïdes gewonnen, das sich in gut krystallisirende Doppelsalze überführen liess; diese zeigten sich in ihren Schmelzpunkten verschieden von den entsprechenden Salzen des Mandragorins und so wurde die Vermuthung ausgesprochen, es läge hier ein zweites Mandragora-Alkaloïd vor. Diese Vermuthung wurde in der Folge nicht bestätigt gefunden; die betreffenden Doppelsalze dürften unreine Mandragorinpräparate sein.

Um das Mandragorin genauer studiren und seine Eigenschaften feststellen zu können, habe ich eine grössere Menge frischer Wurzel verarbeitet und zwar drei Sorten verschiedener Abstammung: 1. Mandragora Sicilien (dieselbe sollte von Mandragora vernalis stammen), 2. Mandragora Venedig, 3. Mandragora Triest. Von diesen drei Sorten lieferte nur die dritte nennenswerthe Mengen Alkaloïd.

Ob das daran lag, dass die Wurzeln von verschiedenen Species (M. vernalis und M. autumnalis) herrührten, oder ob der Gehalt der Wurzeln an Alkaloïd sich mit dem Entwicklungszustande der Pflanze ändert, muss dahin gestellt bleiben.

Die Wurzeln wurden in der früher angegebenen Weise verarbeitet. Das rohe Alkaloïd wurde in das Quecksilberdoppelsalz (s. u.) übergeführt, dieses durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt, mit Schwefelwasserstoff zerlegt, die Lösung des Chlorhydrates mit kohlensaurem Kali übersättigt und mit Chloroform-Aether ausgeschüttelt. Das so dargestellte reine Mandragorin ist nach dem Stehen über Schwefelsäure eine farblose, geruchlose, durchsichtige, glasartige Masse, die an der Luft schnell Feuchtigkeit anzieht und zerfliesst. Sie löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln.

Das Chlorhydrat bildet meist baumförmig verästelte, beiderseits gezackte, zerfliessliche Nadeln.

Das Sulfat wurde schon früher beschrieben.

Zur Feststellung der Formel war man wegen der Zerfliesslichkeit des Alkaloïdes und seiner einfachen Salze auf die gut krystallisirenden Doppelsalze angewiesen.

Das Golddoppelsalz wurde schon früher beschrieben. Es bildet dem Hyoscyamingolde sehr ähnliche, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 153—155°.

0.1014 g Aurat lieferte 0.11875 g Kohlensäure und 0.0402 g Wasser.
0.1 g Aurat hinterliess nach dem Glühen 0.0312 g Gold.

Demnach wurde

	Gefunden
C	31.94 pCt.
H	4.4 »
Au	31.2 »

	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3 . HCl . AuCl_3$	$C_{17}H_{25}NO_3 . HCl . AuCl_3$	$C_{17}H_{27}NO_3 . HCl . AuCl_3$
C	32.48	32.38	32.28 pCt.
H	3.8	4.12	4.43 »
Au	31.21	31.11	31.01 »

Das Platindoppelsalz krystallisirt nach einiger Zeit in hübschen, rothen Warzen aus; bildet aus heissem Wasser gelbe, glänzende Blättchen, die unter Zersetzung bei 193—194° schmelzen.

0.1001 g Chloroplatinat lieferte 0.05175 g Wasser und 0.152 g Kohlensäure.
0.1195 g Chloroplatinat hinterliess nach dem Glühen 0.0238 g Platin.

Demnach wurde

	Gefunden
C	41.41 pCt.
H	5.74 »
Pt	19.99 »

	Berechnet für $2(C_{17}H_{23}NO_3 . HCl)PtCl_4$	$2(C_{17}H_{25}NO_3 . HCl)PtCl_4$	$2(C_{17}H_{27}NO_3 . HCl)PtCl_4$
C	41.33	41.17	41.00 pCt.
H	4.87	5.36	5.63 »
Pt	19.7	19.6	19.5 »

Das Quecksilberdoppelsalz wird am besten durch Vermischen wässriger Chlorhydratlösung mit heisser, concentrirter Sublimatlösung dargestellt. Beim Erkalten krystallisirt das Salz in zu Drusen vereinigten Nadeln. Es bildet zackige, glänzende Blättchen oder Nadeln (aus Wasser); lange, feine, büschelförmige Nadeln (aus Alkohol, worin es leicht löslich). Schmelzpunkt 159.5—160.5°.

0.1125 g Salz lieferte 0.0588 g Kohlensäure und 0.02025 g Wasser.

	Gefunden
C	14.17 pCt.
H	2.00 »

	Berechnet für		
	$C_{17}H_{23}NO_3.HCl.4HgCl_2$	$C_{17}H_{25}NO_3.HCl.4HgCl_2$	$C_{17}H_{27}NO_3.HCl.4HgCl$
C	14.49	14.45	14.36 pCt.
H	1.73	1.84	1.98 »

Die gefundenen Zahlen geben freilich keinen sicheren Aufschluss darüber, ob das Mandragorin ein Isomeres der Belladonna-Alkaloïde oder ob darin eine Hydroverbindung zu erblicken ist; doch wird das letztere wahrscheinlicher gemacht. Ich werde versuchen, hydrirte Atropine darzustellen; vielleicht trägt ein Vergleich derselben mit dem Mandragorin zur Klärung der Frage bei.

Die Lösungen des Mandragorins und seiner einfachen Salze erzeugen sowohl innerlich, wie direct ins Auge gebracht, Mydriasis.

Reactionen:

Wässerige Pikrinsäurelösung bildet mit Mandragorinchlorhydrat nach einiger Zeit ein in hellgelben Nadeln ausfallendes Pikrat.

Phosphorwolframsäure erzeugt einen weissen Niederschlag.

Jodjodkalium ein öliges Perjodid.

Ferrocyankalium giebt keine Fällung.

Concentrirte Mineralsäuren bringen keine Farbenreaction hervor.

Breslau, im August 1889.

---

402. Th. Curtius: Ersatz von Ketosauerstoff durch die Azogruppe $(N_2)''$.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 7. August.)

Lässt man Hydrazinhydrat auf Diketone einwirken, oder auf Körper, welche eine Ketogruppe in einem kohlenstoff- oder auch kohlenstoffstickstoffhaltigen Ringe enthalten, so wird der Sauerstoff der Ketogruppen durch die Hydrazogruppe $(N_2H_2)''$ ersetzt, indem mit jedem Sauerstoffatom ein Molekül Hydrazinhydrat in Reaction tritt.

So entsteht aus Benzil zunächst Monohydrazobenzil,

$$\begin{matrix}(N_2H_2)C.C_6H_5\\ |\\ COC_6H_5\end{matrix}$$

(Schmelzpunkt 151°), und weiter Dihydrazobenzil,

$$\begin{matrix}(N_2H_2)C.C_6H_5\\ |\\ (N_2H_2)C.C_6H_5\end{matrix}$$

(Schmelzpunkt 147°), aus Isatin Hydrazoisatin, $C_6H_4\begin{cases}C(N_2H_2)\\ \\ N\end{cases}\!\!>C.OH$ (Schmelzpunkt 219°)[1].

In diesen meist farblosen Körpern ist das Ketosauerstoffatom durch die Gruppe (HN—NH)″, nicht durch (N—NH₂)″ ersetzt. Sie spalten beim Destilliren ihren Stickstoff gasförmig ab, wie die Aldazine[2]), indem die Wasserstoffatome der Hydrazogruppe N_2H_2 an den Kohlenstoff wandern. So entsteht aus Monohydrazobenzil, $\begin{matrix}(N_2H_2)C.C_6H_5\\ |\\ CO\,C_6H_5\end{matrix}$, Benzylphenylketon, $\begin{matrix}CH_2C_6H_5\\ |\\ CO\,C_6H_5\end{matrix}$; aus Hydrazoisatin, $C_6H_4\begin{cases}C(N_2H_2)\\ \\ N\end{cases}\!\!>C.OH$, Pseudooxindol resp. Oxindol, $C_6H_4<\begin{matrix}CH_2\\ NH\end{matrix}>CO$.

Die Hydrazokörper sind keine starken Basen mehr, wie man hätte erwarten müssen, wenn in ihnen die Gruppe (N—NH₂)″ vorhanden wäre. Sie liefern aus demselben Grunde beim Schütteln mit Quecksilberoxyd in einer kalten Benzollösung, indem die beiden Wasserstoffatome der Hydrazogruppe wegoxydirt werden, keine Tetrazone, sondern Körper, welche man als Ketone definiren muss, in welchen der Ketosauerstoff durch die Azogruppe (N=N)″ ersetzt ist. Diese Körper sollen als Ketazoverbindungen bezeichnet werden.

Ketazodiphenylketon (Monoketazobenzil),

$$\begin{matrix}N\\ \|\\ N\end{matrix}\!\!>C.C_6H_5$$
$$\quad\quad\quad

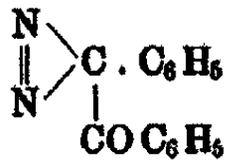
Die anfangs farblose Lösung der Hydrazoverbindung färbt sich nach und nach tief orangeroth und hinterlässt nach dem Abfiltriren des Quecksilbers und dem Verdunsten des Benzols in der Kälte einen goldgelben, krystallinisch erstarrenden Rückstand, welcher abgepresst und aus trockenem Aether umkrystallisirt die gesuchte Verbindung in centimetergrossen, rechtwinkligen, glänzenden, durchsichtigen, ziegelrothen Tafeln erscheinen lässt.

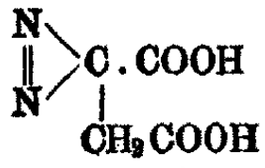
Ber. für $N_2 . C C_6 H_5 \mid CO C_6 H_5$		Gefunden
C_{14}	75.67	75.56 pCt.
H_{10}	4.51	4.64 »
N_2	12.61	12.70 »

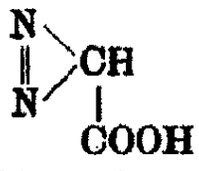
Die Moleculargrösse der Verbindung wurde nach Raoult's Methode durch Erniedrigung des Gefrierpunktes einer Benzollösung ermittelt.

	Procentgehalt der Benzollösung an Ketazodiphenylketon	Gefundene Moleculargrösse	Berechnet für $C_{14} H_{10} N_2 O$
I.	0.4445	M = 199.8—203.5	M = 222
II.	1.223	M = 198.5—201.8	M = 222
III.	2.487	M = 213	M = 222

Ketazodiphenylketon ist in allen seinen Eigenschaften den Diazofettsäuren täuschend ähnlich. Ist es doch, wie jene, durch die Gruppe $\left(C\begin{smallmatrix}N\\ \|\\ N\end{smallmatrix}\right)''$ charakterisirt. Die Ketazoverbindungen gehören daher in die Klasse der fetten Diazokörper:


Ketazobenzil


Diazobernsteinsäure


Diazoessigsäure.

Ketazodiphenylketon ist stark gefärbt; es schmilzt bei 63° unter stürmischer Gasentwicklung und verpufft bei raschem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt. Mit Säuren übergossen braust der Körper auf; er wird schon durch kochendes Wasser unter Stickstoffentwicklung und Entfärbung zersetzt. Bringt man Jod in die kalte ätherische Lösung von Ketazobenzil, so tritt sofort stürmische Gasentwicklung ein, eine Erscheinung, welche für die fetten Diazoverbindungen besonders charakteristisch ist.

Hydrazoisatin liefert durch Einwirkung von Quecksilberoxyd eine Verbindung von ganz analogen Eigenschaften, welche indessen noch nicht näher untersucht worden ist.

Dihydroazoverbindungen, wie das Dihydrazobenzil, $\begin{matrix}(N_2H_2)C.C_6H_5\\|\\(N_2H_2)C.C_6H_5\end{matrix}$ (Schmp. 147°), und das Dihydrazodiacetyl, $\begin{matrix}(N_2H_2)C.CH_3\\|\\(N_2H_2)C.CH_3\end{matrix}$ (Schmp. 157°), bilden unter den gleichen Umständen keine beständigen Diketazoverbindungen. Durch Schütteln mit Queckeilberoxyd in kalter Benzollösung entweicht aller Stickstoff unter vorübergehender Gelbfärbung der Flüssigkeit in Gasform.

So zerfällt Dihydrazobenzil mit Queckeilberoxyd nach der Gleichung:

$$\begin{matrix}(N_2H_2)C.C_6H_5\\|\\(N_2H_2)C.C_6H_5\end{matrix} + 2HgO = \begin{matrix}C.C_6H_5\\\|\\C.C_6H_5\end{matrix} + 2H_2O + Hg_2$$

glatt in Wasser, Queckeilber und Tolan (Schmelzpunkt 60°).

	Ber. für $C_2(C_6H_5)_2$	Gefunden
C_{14}	94.38	93.95 pCt.
H_{10}	5.62	5.74 »
	100.00	99.69 pCt.

Man ist also im Stande, durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf eine Reihe von Ketokörpern — die gewöhnlichen einfachen Ketone reagiren in anderer Weise[1]) — den Sauerstoff der Ketogruppe durch die Azogruppe $(N_2)''$ zu ersetzen.

Da nun die Ketazokörper zweifellos die Gruppe $\left(C\begin{matrix}N\\\|\\N\end{matrix}\right)''$ besitzen, weil dieselbe aus der Gruppe $\left(C\begin{matrix}NH\\|\\NH\end{matrix}\right)''$ durch Oxydation hervorgeht, und diese Substanzen den Diazofettsäuren in ihren Eigenschaften vollkommen ähnlich sind, so ist durch diese Synthese der Ketazoverbindungen umgekehrt auch ein neuer Beweis erbracht, dass die Diazofettsäuren in der That die von mir postulirte Constitution, d. h. die an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebundene Azogruppe besitzen.

Ausführliche Untersuchungen über Ketazoverbindungen sind eingeleitet.

---

[1]) Es entstehen die »Ketazine« $\begin{matrix}R\\R\end{matrix}>C\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}C<\begin{matrix}R\\R\end{matrix}$, z. B. aus Aceton und Hydrazinhydrat Dimethylketazin, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>C\begin{matrix}N\\|\\N\end{matrix}C<\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}$, welche unzersetzt destilliren. Vergl. darüber die später erscheinende ausführliche Abhandlung.

408. Eduard Buchner: Ein Isomeres des Glyoxalins.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Das directe Additionsproduct von Diazoessigäther und Acetylendicarbonsäureäther liefert beim Verseifen eine Tricarbonsäure, welche bei höherer Temperatur sämmtliche Carboxyle abspaltet [1]). Man erhält eine als Kern der Acetylendicarbondiazoessigsäure bereits kurz beschriebene Verbindung von der empirischen Zusammensetzung $C_3H_4N_2$.

Eine Molecular gewichtsbestimmung nach Raoult hatte keinen sicheren Aufschluss gegeben. Die grosse Beständigkeit des Körpers gestattete aber auch, eine Dampfdichtebestimmung im Diphenylamindampf nach V. Meyer auszuführen; die Substanz blieb hierbei vollkommen unzersetzt und krystallisirte nach dem Erkalten wieder in den charakteristischen farblosen Nadeln.

	Ber. für $C_3H_4N_2$	Gefunden
Molecular gewicht	68	70.6

Der Verbindung kommt also die Formel $C_3H_4N_2$ zu. Schmelzpunkt 69—70°, Siedepunkt 184—185°, 719 mm Druck (Bestimmung sowohl nach Pawlewski [2]) als nach Siwoloboff [3]). Die wässrige Lösung reagirt neutral [4]). Besitzt schwach basische Eigenschaften.

Das Pikrat fällt beim Vermischen der Aetherlösungen in feinen gelben Nadeln. Das salzsaure Salz, $C_3H_4N_2.HCl$, wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Verbindung in farblosen Prismen erhalten, die ausserordentlich hygroskopisch sind.

	Ber. für $C_3H_4N_2.HCl$	Gefunden
Cl	34.0	34.86 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_3H_4N_2.HCl)_2.PtCl_4$, krystallisirt in gelben Prismen, die in Wasser sehr leicht und auch in Alkohol löslich sind. Dieselben zersetzen sich, ohne zu schmelzen. Bei 100° getrocknet gaben sie folgende Zahlen:

	Ber. für $(C_3H_4N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	35.64	35.86 pCt.

Quecksilberchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung des Körpers $C_3H_4N_2$ einen weissen Niederschlag. Durch Silbernitrat wird bei Gegenwart von Ammoniak die farblose Silberverbindung,

---

[1]) Diese Berichte XXII, 846.

[2]) Diese Berichte XIV, 88.

[3]) Diese Berichte XIX, 794.

[4]) Die frühere Angabe: Reaction schwach sauer ist auf die Anwesenheit von Spuren von Monocarbonsäure zurückzuführen.

$C_3H_3N_2Ag$, ausgefällt, welche auch in kochendem Wasser schwer löslich und sehr beständig ist.

Ber. für $C_3H_3N_2Ag$		Gefunden
Ag	61.7	61.75 pCt.

Brom wird beim Eintragen in die ziemlich concentrirte wässrige Lösung des Körpers $C_3H_4N_2$ unter Zischen absorbirt. Erst nach Eintragen von nahezu einem Atom Brom auf ein Molekül der Verbindung tritt dauernde Färbung ein. Das Product lässt sich durch Aether entziehen und wird aus kochendem Wasser in glitzernden Blättchen von bromoformähnlichem Geruch erhalten. Schmp. 87—88°. Eine Brombestimmung liess erkennen, dass ein Atom Halogen in das Molekül eingetreten war. Die Verbindung ist auch in kaltem Wasser ziemlich leicht löslich und zwar mit neutraler Reaction. Durch Silbernitrat entsteht nur geringe Trübung; erst auf Zusatz von Ammoniak fällt ein weisser beständiger Niederschlag.

Jodmethyl wirkt auf den Körper $C_3H_4N_2$ weder in der Kälte noch beim Erwärmen ein. Auch die Silberverbindung $C_3H_3N_2Ag$ muss mit Jodmethyl und Aether im geschlossenen Rohre auf 120° erhitzt werden. Dann extrahirt Aether ein farbloses Oel von starkem, an Pyridin erinnernden Geruch. Die wässrige Lösung desselben reagirt neutral. Eine Platinbestimmung im Chloroplatinat ergab, dass in der That die methylirte Verbindung $C_4H_6N_2$ vorlag.

Ber. für $(C_4H_6N_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	33.9	34.25 pCt.

Dieses Platinchloriddoppelsalz bildet orangerothe Prismen, welche bei 198° unter Zersetzung schmelzen.

Beim Einleiten von salpetriger Säure in die Aetherlösung des Körpers $C_3H_4N_2$ entsteht sogleich eine grünlich gelbe Färbung. Nach kurzer Zeit fallen weisse Krystalle in geringer Menge aus, wahrscheinlich das salpetersaure Salz. Beim Verdampfen der Aetherlösung aber hinterbleibt eine farblose krystallinische Substanz, welche bei Wasserbadtemperatur nicht schmilzt. Dieselbe wurde noch nicht näher untersucht.

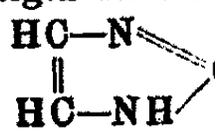
Acetylchlorid und besonders auch Benzoylchlorid wirken heftig unter starker Erwärmung und Salzsäureentwicklung auf den Körper $C_3H_4N_2$ ein. Das Benzoylderivat konnte in farblosen Täfelchen von niederem Schmelzpunkt erhalten werden.

Die beschriebene Verbindung $C_3H_4N_2$ zeigt in mancher Hinsicht Aehnlichkeit mit dem Glyoxalin, $C_3H_4N_2$, mit welchem sie isomer ist. Zu directem Vergleiche wurde letzteres dargestellt, wobei die von den früheren Autoren erwähnten Eigenschaften, soweit sie nachgeprüft wurden, bestätigt werden konnten. Der Uebersichtlichkeit

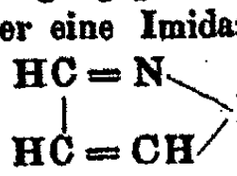
halber sind in der folgenden Tabelle einige der wichtigsten Merkmale des Glyoxalins und der isomeren Verbindung nebeneinandergestellt.

	Glyoxalin, $C_3H_4N_2$	Isomerer Körper, $C_3H_4N_2$
Schmelzpunkt	91—92°	69—70°
Siedepunkt	263°	184—185°
In Wasser	sehr leicht löslich, Reaction stark alkalisch	sehr leicht löslich, Reaction neutral
Salzsaures Salz	$C_3H_4N_2 . HCl$	$C_3H_4N_2 . HCl$
Platinchlorid-doppelsalz	$(C_3H_4N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$	$(C_3H_4N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$
Silberverbindung	$C_3H_3N_2Ag$	$C_3H_3N_2Ag$
Brom in wässriger Lösung	Tribromid, $C_3HN_2Br_3$ Schmp. 214° unlöslich in kaltem Wasser; ausgesprochene Säure	Monobromid Schmp. 87—88° löslich in kaltem Wasser; mit neutraler Reaction
Permanganat bei Gegenwart von Soda	sogleich Entfärbung	Entfärbung erst nach einer Viertelstunde.

Die neue Verbindung $C_3H_4N_2$ besitzt, wie aus ihrer Entstehung und ihrer grossen Beständigkeit geschlossen werden kann, sehr wahrscheinlich eine ringförmige Constitution. Legen wir für das Glyoxalin die von Japp [1]) aufgestellte Amidinformel



welche durch Untersuchungen von A. Wohl und W. Marckwald [2]) neuestens an Berechtigung gewonnen hat, so ist es naheliegend, für den isomeren Körper eine Imidazolformel mit benachbarter Stellung der Stickstoffatome



anzunehmen, d. h. die Verbindung als das bisher unbekannte Pyrazol zu betrachten.

Die Richtigkeit dieser Vermuthung wird vielleicht zu prüfen sein, indem man Diamid z. B. auf Formylbrenztraubenäther einwirken lässt. So müsste auf synthetischem Wege zunächst die Pyrazolmonocarbonsäure und aus dieser das freie Pyrazol erhalten werden können.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2410 und XVI, 284.

[2]) Diese Berichte XXII, 579 und gütige Privatmittheilung.

404. Adolf Baeyer und William A. Noyes: Ueber die Succinylobernsteinsäure.

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

(Eingegangen am 7. August.)

Vor einiger Zeit hat Baeyer[1]) den Dioxyterephtalsäureäther durch Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure in Succinylobernsteinsäureäther übergeführt, es ist aber noch nicht versucht worden die freie Dioxyterephtalsäure durch Natriumamalgam in die Succinylobernsteinsäure zu verwandeln. Diese Reduction gelingt nun sehr leicht, wenn man die Vorsichtsmaassregeln beobachtet, welche Baeyer für die Reduction der Terephtalsäure angegeben hat[2]).

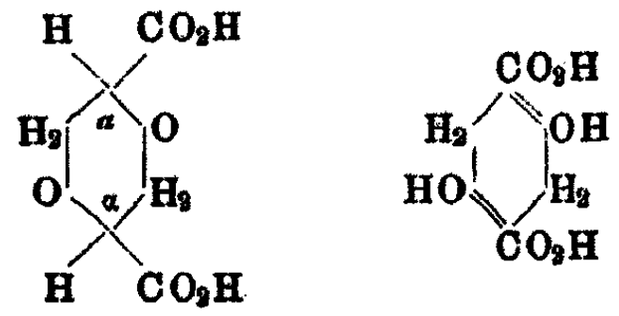
4 g des nach Herrmann aus Succinylobernsteinsäureäther gewonnenen Dioxyterephtalsäureäthers werden durch einige Minuten langes Kochen mit 40 ccm einer 5 procentigen Natronlauge verseift. Schüttelt man nun die stark abgekühlte Flüssigkeit in einer kleinen zugestopften Flasche mit 35 g 3 procentigem Natriumamalgam in Eiswasser tüchtig um, so ist schon nach 8 — 10 Minuten alles Natrium verschwunden, und man erhält beim Eingiessen der Flüssigkeit in mit Eisstücken versetzte verdünnte Schwefelsäure einen sehr reichlichen, gelblich weissen pulverigen Niederschlag von Succinylobernsteinsäure. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren ca. 60 pCt. der Theorie, indessen enthält die Säure noch kleine Mengen unveränderter Dioxyterephtalsäure, die sich nur durch mit erheblichem Verluste verbundene weitere Reduction beseitigen lassen. Woraus das leicht lösliche Nebenproduct besteht und was bei längerer Einwirkung von Natriumamalgam entsteht, soll später untersucht werden. Die Succinylobernsteinsäure ist in Wasser sehr schwer löslich und scheint im aufgelösten Zustand durch den Sauerstoff der Luft allmählich wieder in Dioxyterephtalsäure zurückgeführt zu werden. Sie erleidet ferner in Berührung mit einer wässrigen Flüssigkeit, wie schon Herrmann[3]) beobachtet hat, eine allmähliche Zersetzung in Kohlensäure und die sehr leicht lösliche Succinylopropionsäure, wodurch die Löslichkeitsbestimmung erschwert wird. Zur Ausführung derselben wurde folgendermaassen verfahren. 0.2325 g Succinylobernsteinsäure wurden in einem kleinen Ueberschuss von Kalilauge gelöst, die Flüssigkeit auf 499 ccm mit Wasser verdünnt und 1 ccm verdünnte Schwefelsäure zugegeben. Nach 10 Minuten langem Rühren wurde die gefällte Säure auf ein gewogenes Filter gebracht, mit 21 ccm Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. 0.1569 g Säure wurden wieder gewonnen, woraus sich eine Löslich-

[1]) Diese Berichte XIX, 432.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 251, 291.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 211, 321.

keit von 1 Theil Säure in 6600 Theilen Wasser bei 19.5° ergiebt. Diese Zahl kann natürlich keinen Anspruch auf Genauigkeit machen, indessen folgt doch daraus, dass die Succinylobernsteinsäure ausserordentlich schwer löslich ist und in dieser Beziehung die grösste Aehnlichkeit mit der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure besitzt, welche in 19000 Theilen kaltem Wasser löslich ist.

Wenn man nun mit Hülfe dieser Thatsache die Frage diskutirt, ob die freie in fester Form abgeschiedene Succinylobernsteinsäure Dioxydihydroterephtalsäure oder Diketohexahydroterephtalsäure ist, so wird man sich ohne Zweifel für die erstere Formel entscheiden müssen, da die Hexahydroterephtalsäure schon in 1000 Theilen kaltem Wasser löslich ist und sich aus verdünnten Lösungen in grösseren Krystallen ausscheidet, was aller Wahrscheinlichkeit nach bei einem Diketoderivat derselben in noch höherem Maasse der Fall sein würde. Hat man sich aber einmal dafür entschieden die Succinylobernsteinsäure als ein Derivat der Dihydroterephtalsäure anzusehen, so ist es nach den neueren Untersuchungen von Baeyer[1]) nicht schwer unter den vier isomeren Formen derselben die richtige auszusuchen; und zwar führen zwei verschiedene Wege zu demselben Resultat.

1. Stellt man sich die Succinylobernsteinsäure als Diketohexahydroterephtalsäure vor, so wird bei der Umlagerung in Dioxydihydroterephtalsäure der am α-Kohlenstoffatom befindliche Wasserstoff als der labilste wandern müssen, woraus folgt, dass die Succinylobernsteinsäure die Dioxy-$\Delta^{1,4}$-dihydroterephtalsäure ist[2]):



2. Die Terephtalsäure wird bei vorsichtiger und schneller Behandlung von Natriumamalgam zu $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure reducirt, welche bei längerem Verweilen in der alkalischen Flüssigkeit in die $\Delta^{1,4}$-Dihydrosäure übergeht. Nun ist es zwar sehr wahrscheinlich, dass die Wasserstoffaufnahme bei der Reduction der Dioxyterephtalsäure in der nämlichen Weise vor sich geht, aber auch ebenso unwahrscheinlich, dass die Succinylobernsteinsäure eine Dioxy-$\Delta^{2,5}$-Dihydroterephtalsäure ist, weil die Muttersubstanz in 300 Theilen kaltem Wasser

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 251, 257.

[2]) Von diesem Gedankengang geleitet hat Baeyer schon vor der Aufklärung der Natur der $\Delta^{1,4}$-Dihydroterephtalsäure diese Formel für den Succinylobernsteinsäureäther aufgestellt. Ann. Chem. Pharm. 245, 190.

löslich ist und in grossen Krystallen krystallisirt. Man muss daher annehmen, dass dieselbe Umlagerung, welche bei der $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure in der Kälte langsam, in der Wärme sofort erfolgt, bei dem Dioxyderivat auch in der Kälte ohne weiteres vor sich geht.

Das oben beschriebene Verfahren zur Gewinnung der Succinylobernsteinsäure ist die beste Methode zur Darstellung derselben. Herrmann erhielt bei der Verseifung des Aethers mit Alkalien nur eine geringe Ausbeute, ein besseres Resultat erhält man durch Verseifung des Aethers mit concentrirter Schwefelsäure bei 50—60° und darauf folgende Trennung des dabei gebildeten Monoäthyläthers von der Säure nach Herrmann, indessen wird auch auf diesem Wege keine genügende Ausbeute erzielt.

Derivate der Succinylobernsteinsäure.

Im Besitze einer Methode, welche gestattet diese Säure in beliebig grossen Mengen darzustellen, haben wir das von Herrmann begonnene Studium der Derivate derselben weiter fortgesetzt. Herrmann hat bekanntlich durch Abspaltung von einem und von zwei Molekülen Kohlendioxyd die Succinylopropionsäure, und das von ihm Tetrahydrochinon genannte Diketohexamethylen dargestellt. Wir haben nun die Einwirkungsproducte von Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure auf das letztere genauer untersucht.

Darstellung des *p*-Diketohexamethylens.

Die rohe noch etwas Dioxyterephtalsäure enthaltende Succinylobernsteinsäure wird nach dem Trocknen im Vacuum im Knierohr einige Minuten lang im Oelbad auf 200° erwärmt, bis die Kohlensäureentwickelung aufgehört hat. Destillirt man nun unter vermindertem Druck, so geht das Diketon als farblose sofort krystallinisch erstarrende Flüssigkeit über, während die Dioxyterephtalsäure unzersetzt zurückbleibt. Den Schmelzpunkt haben wir bei 78° gefunden, Herrmann[1]) giebt 75° an. Seiner Beschreibung des Körpers haben wir sonst nichts hinzuzufügen.

Dioxim des Diketohexamethylens.

Das Dioxim scheidet sich krystallinisch ab, wenn man das Diketon mit freiem Hydroxlamin in concentrirter Lösung zusammenbringt. Beispielsweise wurde folgendermaassen verfahren. Eine Lösung von 4.4 g Diketon in 15 cm Wasser wurde mit einer Lösung von 8.5 g salzsaurem Hydroxylamin und 11 g krystallisirtem, kohlensaurem Natron in ebenfalls 15 cm Wasser versetzt. Nach 2 Stunden ist die fast sofort beginnende Abscheidung des Dioxims beendet. Die Substanz bildet

[1]) Ann. Chem. Pharm. 211, 322.

farblose, kleine Krystalle, die in Wasser ziemlich löslich sind und, schnell erhitzt, bei 200°, langsam bei 192° unter geringer Zersetzung schmelzen. Die wässrige Lösung des Dioxims giebt mit salpetersaurem Silber einen weissen, pulverigen Niederschlag, der in kalter, verdünnter Salpetersäure sehr schwer löslich ist. Die Analyse zeigte, dass die Substanz nicht ganz rein war und wahrscheinlich etwas Monoxim enthielt.

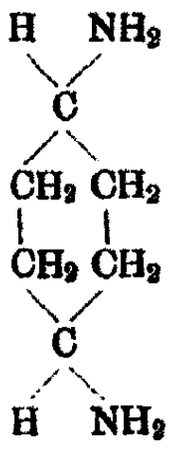
Ber. für $C_6H_8(NOH)_2$		Gefunden
C	50.70	51.23 pCt.
H	7.04	7.45 »
N	19.72	18.95 »

p-Diamidohexamethylen.

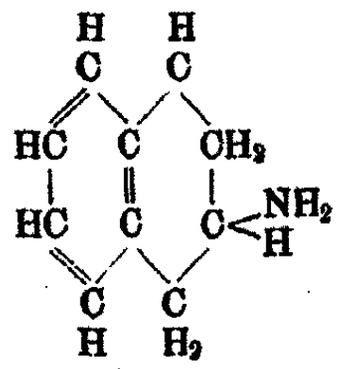
Das Dioxim lässt sich mit Alkohol und Natrium zu dem Diamidohexamethylen reduciren, ebenso wie das Campheroxim bei dieser Behandlung in Bornylamin übergeht[1]). 2 g Dioxim wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und unter gelinder Erwärmung 6 g Natrium in kleinen Stücken, sowie weitere 70 ccm Alkohol allmählich hinzugefügt. Darauf wurde der Kolbeninhalt mit Wasserdampf behandelt, wobei darauf zu achten ist, dass die Flüssigkeit wegen der Schwerflüchtigkeit der Base möglichst concentrirt bleibt. Das in vorgeschlagener Salzsäure aufgefangene Destillat liefert bei dem Verdunsten das salzsaure Salz der Basis in Form einer farblosen, nicht hygroskopischen Krystallmasse von salzigem Geschmack. In Wasser ist es leicht, in Alkohol sehr schwer löslich und verflüchtigt sich beim Erhitzen theilweise unzersetzt ohne zu schmelzen.

Die freie Base wird von Natronlauge aus der concentrirten Lösung des Salzes in Form von Oeltropfen abgeschieden und besitzt einen schwach ammoniakalischen Geruch.

In chemischer Beziehung gleicht das Diamidohexamethylen durchaus den von Bamberger entdeckten aliphatischen Tetrahydronaphtylaminen, was bei der Aehnlichkeit der Constitution vorauszusehen war:



Diamidohexamethylen.



Aliphatisches Tetrahydro-β-naphtylamin.

[1]) Leuckart und Bach, diese Berichte XX, 111.

So liefert die freie Base mit Kohlendioxyd behandelt ein Carbonat, mit salpetriger Säure ein beständiges Nitrit, so färbt sich die Lösung des salzsauren Salzes mit Eisenchlorid rothbraun, während sie von mit Schwefelsäure angesäuerter Kaliumdichromatlösung selbst beim Kochen nicht verändert wird.

Das Sulfat scheidet sich in Form sehr leicht löslicher Nadeln beim Verdunsten einer mit Schwefelsäure versetzten Lösung des salzsauren Salzes ab.

Das Carbonat fällt beim Durchleiten feuchter Kohlensäure durch eine ätherische Lösung der Base sofort als ein weisser, voluminöser, undeutlich krystallinischer Niederschlag aus, der an der Luft rasch zu einer stark alkalisch reagirenden Flüssigkeit zerfliesst.

Das Nitrit fällt beim Einleiten von salpetriger Säure in die ätherische Lösung der Base als weisser Niederschlag zu Boden, der in Wasser sehr leicht löslich ist. Die wässrige Lösung hinterlässt nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade das unveränderte Salz in Form einer krystallinischen Masse.

Das Chloroplatinat scheidet sich allmählich in gelben, schwer löslichen Blättchen ab, wenn die Lösung des Chlorhydrates mit Platinchlorid versetzt wird. Beim Erhitzen färbt es sich zuerst orange und zersetzt sich dann ohne zu schmelzen, aus kochendem Wasser kann es indessen ohne Veränderung umkrystallisirt werden.

Eine Platinbestimmung lieferte mit der Formel $C_6H_{10}(NH_2 . HCl)_2PtCl_4$ übereinstimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
Pt	37.35	37.08 pCt.

Diacetyldiamidohexamethylen wird durch Kochen des salzsauren Salzes mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat gewonnen. Der nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids hinterbliebene Rückstand lieferte nach dem Waschen mit verdünnter Natronlauge eine in kaltem Wasser sehr schwer lösliche Masse, die von heissem Wasser leichter aufgenommen wird und beim Erkalten in wohlausgebildeten Nadeln auskrystallisirt. Diese sind zuerst wasserhell, werden aber bald matt und undurchsichtig. Die Substanz schmilzt erst über 310°, verflüchtigt sich aber allmählich schon bei niedrigerer Temperatur.

Die Analyse lieferte für die Formel $C_6H_{10}(NHC_2H_3O)_2$ stimmende Zahlen.

	Berechnet	Gefunden
C	60.61	60.88 pCt.
H	9.09	9.39 »

Versuche, die weiter unten beschriebene Hydrazinverbindung des Diketons zu dem Diamidohexamethylen zu reduciren, gaben kein

günstiges Resultat, da Zink und Essigsäure nur Anilin und Ammoniak lieferten und bei der Behandlung mit Natrium und Aethyl- oder Amylalkohol neben viel Hydrazohexamethylen nur wenig von der gewünschten Base gebildet wurde. Ebenso wenig gelang die directe Reduction des Paraphenylendiamins nach der Methode von Bamberger — Natrium und Amylalkohol, da immer nur Spuren einer sich ähnlich verhaltenden Base gewonnen wurden.

In einem Falle wurde hierbei eine beträchtliche Menge von Diamyl-*p*-phenylendiamin erhalten.

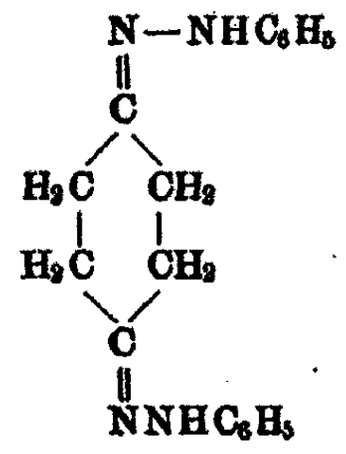
Diamylparaphenylendiamin bildet farblose Krystalle, die bei 49° schmelzen. Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Formel $C_6H_4(NHC_5H_{11})_2$ übereinstimmen.

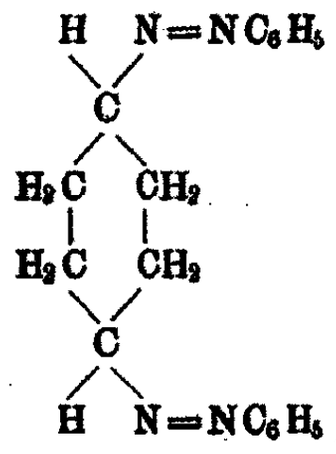
	Berechnet	Gefunden
C	77.42	76.91 pCt.
H	11.29	11.14 »
N	11.29	11.53 »

Das Chlorhydrat ist in Wasser leicht, in Salzsäure schwer löslich.

Di-Phenylhydrazon des *p*-Diketohexamethylens.

Versetzt man die wässrige Lösung des Diketons mit essigsaurem Phenylhydrazin, so bildet sich ein weisser Niederschlag, der allmählich gelb wird. Der weisse Körper schmilzt bei etwa 125° und verwandelt sich beim Umkrystallisiren aus Alkohol in gelbe Krystalle vom Schmelzpunkt 150°. Es muss vorläufig dahin gestellt bleiben, ob hierbei eine Umlagerung stattfindet oder ein ursprünglich gebildetes Hydrazon in eine Azoverbindung des Hexamethylens übergeht:





Zur Darstellung dieser Verbindung ist es nicht nöthig, das Diketon zu isoliren, da die Succinylobernsteinsäure sich in alkalischer Lösung direct mit Phenylhydrazin verbindet und sodann beim Ansäuern unter Kohlensäureverlust in dieselbe Substanz verwandelt.

Zur Anstellung dieses Versuches verfährt man genau so, wie oben bei der Darstellung der Succinylobernsteinsäure angegeben worden ist. 4 g Dioxyterephtalsäureäther werden durch kurzes Kochen mit 40 ccm

einer 10procentigen Natronlauge verseift. Die schnell abgekühlte und mit 7 ccm Phenylhydrazin und 30 g 3procentigem Natriumamalgam versetzte Flüssigkeit wird darauf unter fortwährendem Einleiten von Kohlensäure und Abkühlen mit Eiswasser bis zum Verschwinden des Natriumamalgams geschüttelt, was ungefähr 5 bis 10 Minuten in Anspruch nimmt. Beim Eingiessen der schnell von ungelöstem Phenylhydrazin abfiltrirten Flüssigkeit in überschüssige Essigsäure scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, der bald gelb und unlöslich in kohlensaurem Natron wird, woraus hervorgeht, dass die ursprünglich gebildete Substanz die Phenylhydrazinverbindung der Succinylobernsteinsäure ist. Nach dem Waschen mit diesem Reagens wird die Substanz aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Der so erhaltene Körper bildet kleine Prismen von gelber Farbe und schmilzt bei 150—151° unter Zersetzung und ist identisch mit dem aus dem Diketon gewonnenen. Im reinen Zustande ist er haltbar, im unreinen zersetzt er sich dagegen schon nach einigen Wochen vollständig.

Die Analyse gab Zahlen, welche mit der Zusammensetzung eines Dihydrazons, $C_6H_8(=N-NHC_6H_5)_2$, übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	73.97	73.55 pCt.
H	6.85	6.90 »
N	19.18	18.80 »

Das Hydrazon ist eine schwache Basis und bildet mit Salzsäure ein unbeständiges Salz, welches in Form eines weissen krystallinischen Niederschlages ausfällt, wenn man etwas Salzsäure zu der alkoholischen Lösung hinzusetzt. In salzsäurefreiem Alkohol ist es wahrscheinlich wegen theilweisen Zerfalles leichter löslich. Basen machen das Hydrazon aus dem Salze wieder frei, auch beim blossen Liegen an der Luft scheint es Salzsäure zu verlieren, wie aus folgenden Chlorbestimmungen hervorgeht, von denen die erste mit einem frisch bereiteten, die zweite mit einem einige Tage alten Präparat ausgeführt ist.

	Berechnet für $C_6H_8(NNHC_6H_5 . HCl)_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	19.45	20.05	17.93 pCt.

p-Di-Phenylhydrazohexamethylen.

Behandelt man das Hydrazon mit Natrium und Alkohol, so wird es zu der Hydrazinverbindung des Hexamethylens reducirt, welches im Gegensatz zu den Hydrazoverbindungen der aromatischen Gruppe eine starke und sehr beständige Basis ist.

Bei dieser Reaction wird das Hydrazon zur Hälfte in einen festen und zur Hälfte in einen flüssigen Körper verwandelt. Wir glauben, dass in diesen beiden Substanzen die fumaroïde und maleïnoïde Form derselben Hydrazinverbindung vorliegt, können indessen in Bezug auf

die ölförmige Substanz wegen der nicht vollständig stimmenden Analyse diese Ansicht vorläufig nur mit Vorbehalt aussprechen.

Bei dem Diamidohexamethylen gelang uns die Trennung in zwei geometrisch isomere Formen nicht, was indessen bei der geringen, uns zu Gebote stehenden Menge keineswegs gegen die Existenz derselben spricht.

Zur Darstellung der Hydrazinverbindung wurde die heisse Lösung von 5 g des Hydrazins in 80 g Aethylalkohol in kleinen Portionen, aber rasch in einen mit Rückflusskühler versehenen Kolben eingetragen, der mit 9 g in kleine Stücke zerschnittenen Natriums beschickt war. Nach dem Verschwinden des Natriums wurde der Alkohol mit den gebildeten flüchtigen Basen — Anilin und etwas Diamidohexamethylen — mit Wasserdampf übergetrieben. Das zurückbleibende, zum Theil krystallinisch erstarrende Oel wurde darauf mit Alkohol behandelt, welcher den öligen Theil aufnimmt. Die feste Base, welche vermuthlich die fumaroïde Form darstellt, ist in Wasser fast ganz unlöslich, in Alkohol ziemlich schwer löslich. Sie ist völlig farblos und schmilzt bei 147—148°.

Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel:

$$C_6H_{10}(NHNHC_6H_5)_2$$

stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	72.97	72.89 pCt.
H	8.11	8.43 »
N	18.92	19.10 »

Das Chlorhydrat fällt beim Zusatz von Salzsäure zur alkoholischen Lösung der Base in Form von silberweiss glänzenden Blättchen, die in Alkohol sehr schwer, in Wasser schwer löslich sind.

Die ölige Base wurde aus der alkoholischen Lösung durch Oxalsäure gefällt, und das Salz aus Wasser umkrystallisirt. Das Salz enthält ein Molekül Krystallwasser, welches beim Erhitzen weggeht.

I. 0.2144 g verloren bei 120—125° 0.0098 g an Gewicht.

II. 0.1958 g verloren bei 120—128° 0.0090 g an Gewicht.

Ber. für 1 Mol. Wasser	Gefunden I.	Gefunden II.
4.46	4.56	4.59 pCt.

Das getrocknete Salz lieferte bei der Analyse Zahlen, welche mit der Zusammensetzung des neutralen oxalsauren Salzes:

$$C_6H_{10}(NHNHC_6H_5)_2,\ C_2H_2O_4$$

ziemlich übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden I.	Gefunden II.
C	62.17	61.67	61.65 pCt.
H	6.74	7.85	7.45 »

aber darauf hinweisen, dass dem Körper noch etwas von einer wasserstoffreicheren Verbindung, vielleicht Diamidohexamethylen oder ein Zwischenproduct, beigemengt ist.

Cyanhydrin des Diketohexamethylens.

Das Diketon addirt Blausäure mit grösster Leichtigkeit. 1 g Substanz wurde mit 1.5 g Cyankalium zusammen verrieben und unter Umrühren 3 ccm concentrirter Salzsäure tropfenweise zugesetzt. Die dickflüssig gewordene Masse wird darauf nach einigem Stehen mit Wasser behandelt, welches das darin fast unlösliche Cyanhydrin als eine feste Substanz zurücklässt. Aus dem Waschwasser extrahirte Aether einen leicht löslicheren Körper, von dem wir es dahingestellt lassen, ob er das geometrisch isomere Cyanhydrin ist.

Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 180°, ist ganz farblos, leicht in heissem, sehr schwer in kaltem Wasser löslich.

Von Alkohol wird er sehr leicht, von Aether ziemlich leicht aufgenommen.

Die Analyse ergab Zahlen, die mit der Formel $C_6H_8(CN)_2OH)_2$ übereinstimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	57.83	57.95 pCt.
H	6.02	6.34 »

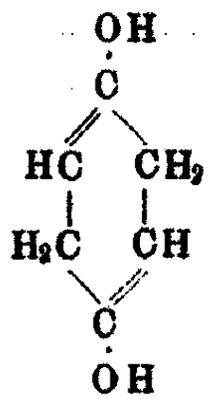
Das Cyanhydrin wurde durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und darauf folgendes Kochen mit Barytlösung verseift. Es bildet sich so ein sehr schwer lösliches Barytsalz, welches aus heissem Wasser umkrystallisirt werden kann, aus dem es sich theils in kurzen dicken Prismen, theils in concentrisch gruppirten Nadeln abscheidet. Es ist wahrscheinlich ein Salz der α-Dioxyhexahydroterephtalsäure. Beim Erhitzen auf 170—180° verliert es 14.28 pCt. entsprechend $3\frac{1}{2}$ Molekül H_2O, berechnet 15.67 pCt. Das wasserhaltige Salz gab 33.59 pCt. Baryum, während die Formel $C_6H_8(OH)_2(CO_2)_2Ba$ 34.08 pCt. Baryum verlangt.

Diese Säure entspricht der von Baeyer dargestellten α-Dibromhexahydroterephtalsäure und muss in diese übergeführt werden können.

Die Darstellung eines Diimids nach der Methode von Knorr gelang nicht. Als das Diketon mit essigsaurem Ammoniak, welches den Succinylobernsteinsäureäther so leicht in ein Diimid überführt, behandelt wurde, entstand ein rother, amorpher Körper, der sich in Alkohol mit schön grüngelber Fluorescenz löste. Dieser Umstand scheint auf einer Neigung des Diketons zur Bildung complicirterer Condensationsproducte zu beruhen, welche dem Succinylobernsteinsäureäther abgeht. Auch die Darstellung des Glykols wollte nicht

recht glücken. Natriumamalgam verwandelt das Diketon zwar leicht in einen süss schmeckenden Syrup, der aber weder krystallisirt noch flüchtig ist, weder mit Essigsäureanhydrid, noch mit Benzoylchlorid nach Baumann's Methode krystallisirbare oder destillirbare Producte giebt. Wir glauben daher, dass auch bei dieser Reaction Condensationen stattfinden.

Da die oben beschriebenen Reactionen den Beweis liefern, dass das Tetrahydrochinon Herrmann's weder ein Chinon noch eine Hydroxylverbindung, sondern vielmehr ein wahres Diketon ist, so war es von Interesse zu untersuchen, ob der Körper sich auch wie seine Carbäthoxylverbindung, der Succinylobernsteinsäureäther, in der tautomeren Form als Dihydrohydrochinon:



verhalten könnte. Als das Diketon zu diesem Zwecke mit Essigsäureanhydrid 6 Stunden lang auf 155—165° erhitzt wurde, blieb er fast vollständig unverändert. Mit Chloracetyl 6 Stunden auf 110—120° erhitzt, wurde es zwar, wie die Chlorwasserstoffentwicklung zeigte, angegriffen, aber es wurden keine fassbaren Producte erhalten. Festes Natriumalkoholat in ätherischer Lösung giebt mit der ätherischen Lösung des Diketons einen weissen Niederschlag, der sich an der Luft rasch bräunt, aber auch aus diesem gelang es nicht, mit Acetylchlorid ein fassbares Product zu erhalten, während Succinylobernsteinsäureäther auf diesem Wege mit der grössten Leichtigkeit acetylirt wird. Wenn nun auch die Natriumverbindung sich möglicher Weise von dem Dihydrohydrochinon ableitet, so besteht doch offenbar nur eine sehr geringe Neigung, aus der Keto- in die Oxyform überzugehen. Diese wird offenbar beim Succinylobernsteinsäureäther durch die Nachbarschaft der Carbäthoxylgruppe hervorgerufen, und man hat daher einstweilen das Diketohexamethylen aus der Reihe der tautomeren Formen zu streichen, was für die Theorie insofern von Wichtigkeit ist, als es zeigt, dass die Ringform allein nicht genügt, um den Widerstand aufzuheben, welcher dem Uebergang der Ketoform in die Oxyform hindernd im Wege steht, sondern dass dazu eine Lockerung

der am benachbarten Kohlenstoff befindlichen Wasserstoffatome, sei es durch eine Carboxylgruppe — wie bei der Succinylobernsteinsäure —, sei es durch eine zweite Ketogruppe — wie beim Phloroglucin — hinzutreten muss.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

---

405. Adolf Baeyer und Friedrich Tutein: Ueber die Reductionsproducte der Oxyterephtalsäure.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 7. August.)

Das grosse Interesse, welches die reducirte Dioxyterephtalsäure — die Succinylobernsteinsäure — in wissenschaftlicher Beziehung besitzt, veranlaste uns die Reductionsproducte der Oxyterephtalsäure darzustellen. Wir benutzten dazu dieselbe Methode, welche Baeyer und Noyes zur Ueberführung der Dioxyterephtalsäure in Succinylobernsteinsäure angewendet haben, nämlich die Reduction mit Natriumamalgam.

Darstellung der Terephtalsäure und der Oxyterephtalsäure.

Die Terephtalsäure wurde anfangs aus *p*-Xylol, später auf leichter zugängliche Weise aus *p*-Toluidin (mittelst der Sandmeyerschen Reaction, Verseifen des Nitrils und Oxydation der gebildeten *p*-Toluylsäure mit Permanganat) dargestellt.

In einem 5 L fassenden Rundkolben werden 188.0 g Kupfersulfat in 1125.0 g Wasser gelöst und unter Erwärmen auf 90° vorsichtig 210.0 g reines gepulvertes Cyankalium in kleinen Portionen zugegeben. Darauf werden 80.0 g *p*-Toluidin in 600.0 g Wasser und 150.0 g Salzsäure gelöst, mit 53.0 g Natriumnitrit diazotirt und die Diazoflüssigkeit allmählich in die Kupfercyanürcyankaliumlösung eingetragen.

Nach Beendigung der Reaction wird noch einige Zeit lang erwärmt und dann das gebildete Nitril mit Wasserdämpfen übergetrieben. Dasselbe erstarrt in einem Kältegemisch zu gelblich weissen spiessförmigen Nadeln, welche abfiltrirt und mit einem Gemisch von 3 Volumen concentrirter Schwefelsäure und 1 Volumen Wasser auf dem Sandbade am Rückflusskühler erhitzt werden, bis die entstandene *p*-Toluylsäure in den Kolbenhals zu sublimiren anfängt. Die von der Schwefelsäure filtrirte und gut ausgewaschene *p*-Toluylsäure wird

mittelst des Natriumsalzes gereinigt, darauf in Natronlauge gelöst, mit Wasser verdünnt und mit einer 10 procentigen Kaliumpermanganatlösung oxydirt, bis die Farbe nach mehrstündigem Kochen auf dem Wasserbade sich nicht mehr verändert.

Das überschüssige Permanganat wird durch Zusatz von etwas Alkohol entfernt und die vom Braunstein abfiltrirte Flüssigkeit in der Wärme mit Salzsäure angesäuert, wobei sich die Terephtalsäure abscheidet. Um dieselbe von Spuren *p*-Toluylsäure zu reinigen, wird sie in den Methyläther verwandelt und nach Umkrystallisiren und Verseifen desselben durch Säure wieder abgeschieden.

Oxyterephtalsäure.

Die Oxyterephtalsäure wurde nach der Vorschrift von Burckhard [1]) dargestellt.

Zum Nitriren von 20.0 g Terephtalsäure wird aber zweckmäfsiger ein Gemisch von 150.0 g entrötheter, rauchender Salpetersäure und 225.0 g gewöhnlicher rauchender Schwefelsäure an Stelle der krystallisirten Pyroschwefelsäure angewendet. Man erzielt auf diese Weise eine bessere Ausbeute an Nitroterepthalsäure.

Zur Reduction der Nitrosäure werden 20.0 g derselben mit concentrirter Salzsäure übergossen und in das Gemisch nach und nach 20.0 g granulirtes Zinn eingetragen. Die Reaction wird gegen Ende durch Erwärmen auf dem Wasserbade unterstützt, bis alles Zinn in Lösung ist. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in kaltes Wasser scheidet sich die Amidosäure in citronengelben Prismen ab. Aus 50.0 g Terephtalsäure wurden 40.0 g Amidosäure gewonnen. Die durch Kochen der diazotirten Amidosäure gebildete Oxysäure wird zu ihrer Reinigung mittelst Salzsäuregas und Methylalkohol in den Dimethyläther verwandelt. Nach Verseifen desselben mit verdünnter Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure erhält man ganz reine Oxyterephtalsäure.

Tetrahydroxyterephtalsäure.

Die Oxyterephtalsäure wird von Natriumamalgam sehr leicht unter Bildung einer schwierigen mit Aether schwierig extrahirbaren Säure reducirt, wenn man die Substanz mit Wasser und Natriumamalgam bei gewöhlicher Temperatur stehen lässt. Beobachtet man indessen die Vorsichtsmaassregeln, welche Baeyer bei der Reduction der Terephtalsäure [2]) angewendet hat, so erhält man eine leicht krystallisirbare Tetrahydrooxyterephtalsäure.

---

[1]) Diese Berichte X, 145.

[2]) Ann. Chem. Pharm. **251**, 257.

Darstellung der Tetrahydrooxyterephtalsäure.

2.0 g Oxyterephtalsäure werden in der entsprechenden Menge Natronlauge gelöst und mit der 30—40 fachen Menge Wasser verdünnt. Diese stark fluorescirende Lösung lässt man in einem Kältegemisch erstarren und schüttelt nach Zugabe von 40.0 g 3 procentigem Quecksilberamalgam so lange in halbgefrorenem Zustande, bis die Fluorescenz verschwunden ist und eine herausgenommene Probe nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure keine Trübung, von unveränderter Oxysäure herrührend, mehr erkennen lässt.

Die Reduction ist in kurzer Zeit beendet, dabei ist das Amalgam zersetzt worden, ohne dass man viel von einer Wasserstoffentwicklung bemerken konnte. Die vom Quecksilber getrennte und filtrirte Flüssigkeit wird darauf mit gekühlter verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Aether mehrmals extrahirt. Nach Verdunsten desselben erhält man die neue Säure in gelblich weissen, warzenförmigen, zu lockeren Krusten vereinigten Krystallen, welche mit etwas Wasser abgespült und darauf im Vacuum getrocknet werden. Ausbeute über 50 pCt.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

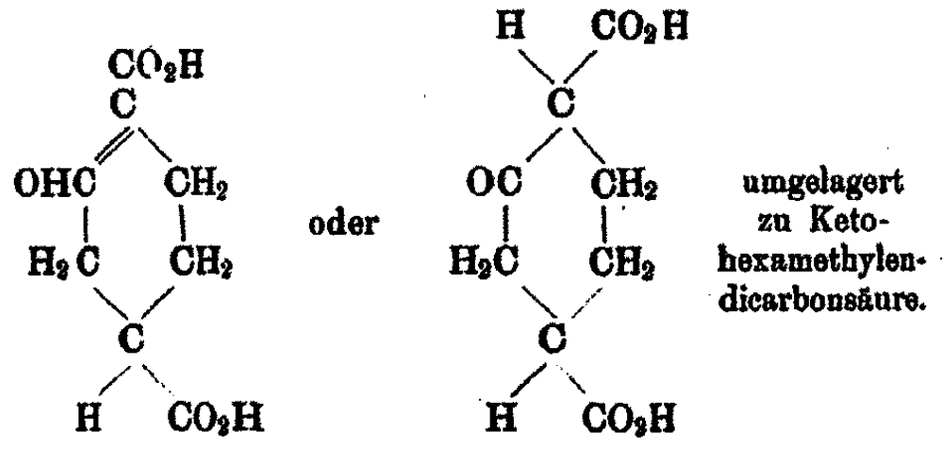
I. 0.137 g Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.2592 g Kohlensäure und 0.073 g Wasser.

II. 0.187 g Substanz lieferten 0.3538 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.

III. 0.1765 g Substanz lieferten 0.333 g Kohlensäure und 0.0952 g Wasser.

	Gefunden			Ber. für $C_8H_{10}O_5$
	I.	II.	III.	
C	51.57	51.59	51.45	51.61 pCt.
H	5.9	5.6	5.9	5.4 »

Der neuen Säure könnten demnach folgende Constitutionsformeln zukommen:

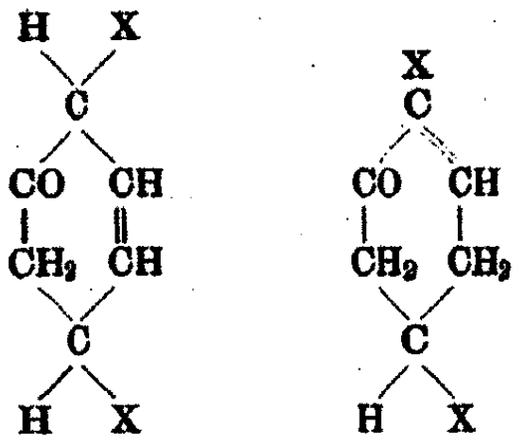


umgelagert zu Keto-hexamethylen-dicarbonsäure.

Die Tetrahydrooxyterephtalsäure löst sich mit Leichtigkeit in kohlensaurem Natron, Alkohol und Aether, schwieriger dagegen in kaltem Wasser. Ihre Lösungen geben mit Eisenchlorid eine blau-

violette Färbung und sind gegen Permanganat unbeständig. Beim Kochen mit Wasser zersetzt sie sich unter Kohlensäureentwicklung.

Der Umstand, dass die Oxyterephtalsäure bei der Reduction mit Natriumamalgam vier Wasserstoffatome aufnimmt, ist sehr auffallend, da nicht nur die Terephtalsäure, sondern auch die Dioxyterephtalsäure nur zwei Wasserstoffatome addiren. Unter Berücksichtigung des Umstandes, dass die Terephtalsäure bei der Reduction in die $\Delta^{2,5}$-Dihydrosäure übergeht und die Dioxyterephtalsäure in Succinylobernsteinsäure, hätte man erwarten sollen, dass bei der Behandlung der Oxyterephtalsäure mit Natriumamalgam eine von den beiden folgenden Säuren in der durch die Formelbilder ausgedrückten oder in einer tautomeren Form entsteht:



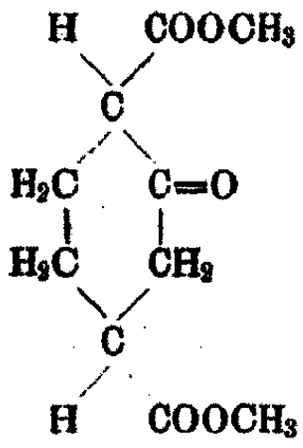
Es muss daher wohl angenommen werden, dass entweder die doppelten Bindungen in der Oxyterephtalsäure leichter reducirbar sind, oder dass die Reduction von vornherein in einem anderen Sinne verläuft, als bei der Terephtalsäure.

Von allen Derivaten der Tetrahydrooxyterephtalsäure verdient der Aether derselben wegen seiner Beziehungen zum Succinylobernsteinsäureäther das grösste Interesse. Leider war die Ausbeute aber so unbefriedigend, dass ein Studium der physikalischen Eigenschaften vorläufig unterbleiben musste.

Methyläther der Tetrahydrooxyterephtalsäure.

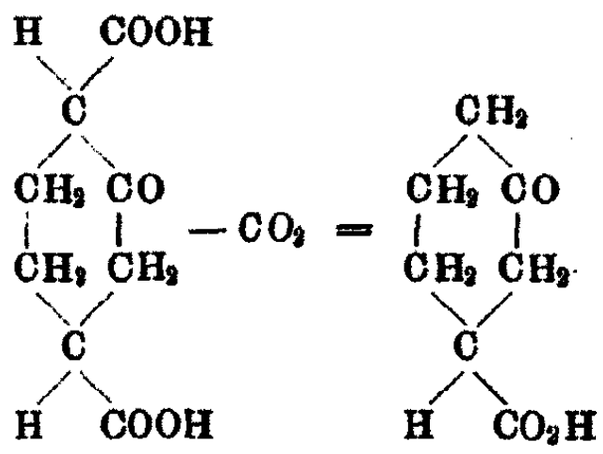
Die hydrirte Säure wird in Methylalkohol gelöst und mit trockenem Salzsäuregas gesättigt. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich der Aether milchig aus und wird mittelst Chloroform mehrmals extrahirt. Nach Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt er mit anhängendem Oel in sternförmig gruppirten federartigen Nadeln aus, welche nach Abpressen des gelblichen Oeles umkrystallisirt werden. Die Ausbeute an krystallisirtem Aether ist gering und scheint das nebenbei gebildete Oel der Methyläther der durch Kohlensäureabspaltung entstehenden Säure zu sein. Der Schmelzpunkt des Aethers liegt zwischen 75—77°, seine Lösungen werden durch Eisen-

chlorid violett gefärbt. In kohlensauren Alkalien ist er löslich und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden:



m-Ketohexahydrobenzoësäure.

Erwärmt man die Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Wasser, so beginnt schon bei 60° eine Kohlensäureentwicklung. Trocken erhitzt verliert die Substanz Kohlensäure erst bei 115—120° unter Bildung eines farblosen Syrups, der nicht zum Krystallisiren zu bringen war und der deshalb nicht analysirt wurde. Aus der Analyse des Natriumsalzes und aus den später zu beschreibenden Reactionen geht indessen hervor, dass dieser Körper durch Abspaltung eines Moleküles Kohlensäure aus der Tetrahydrooxyterephtalsäure entsteht und nichts anderes ist als die *m*-Ketohexahydrobenzoësäure:



Die Substanz mischt sich in jedem Verhältniss mit Wasser, ist durch Aether schwer extrahirbar. Bei der β-Stellung der Ketogruppe zu dem Carboxyl sollte sie eigentlich Eisenchlorid nicht färben, die beobachtete schwache Violettfärbung beruht daher wahrscheinlich auf einer Verunreinigung mit einer Spur unzersetzter Tetrahydrooxyterephtalsäure.

Natriumsalz der *m*-Ketohexahydrobenzoësäure.

Man kocht 1 Molekül Tetrahydrooxyterephtalsäure mit Wasser bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist und neutralisirt mit der berechneten Menge kohlensaurem Natron. Die beim Abdampfen im Wasser-

bade zurückbleibende dickflüssige Masse krystallisirt im Vacuum in feinen Nadeln, welche sehr hygroskopisch sind.

0.1238 g Natriumsalz hinterliessen nach dem Glühen mit Schwefelsäure 0.0555 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Berechnet
Na	14.45	14.024 pCt.

Die Ketohexahydrobenzoësäure verhält sich gegenüber Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Blausäure durchaus wie ein einfaches Keton und entspricht in dieser Beziehung vollständig dem von Baeyer und Noyes beobachteten Verhalten des von Herrmann aus der Succinylobernsteinsäure dargestellten Diketohexahydrobenzols. Zur Darstellung des Oxims und des Phenylhydrazons bedient man sich besser der Tetrahydrooxyterephtalsäure, welche dabei mit der grössten Leichtigkeit ein Molekül Kohlensäure abspaltet.

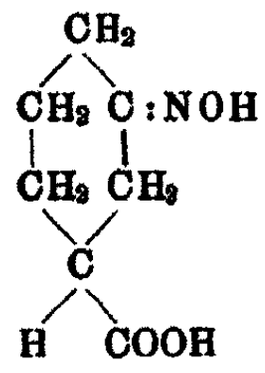
Oxim der Ketohexahydrobenzoësäure.

Bringt man fein gepulverte Tetrahydrooxyterephtalsäure mit einer concentrirten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin zusammen, so scheint schon in der Kälte eine Einwirkung zu erfolgen, beim Erwärmen entwickelt sich Kohlensäure und dabei geht alle Säure in Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim der Monocarbonsäure in kleinen, regelmässigen, farblosen Krystallen aus, welche mit Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet werden. Das Oxim bildet ein helles, feines Krystallmehl, welches sich aus heissem Wasser umkrystallisiren lässt, in kohlensauren Alkalien löslich ist und auf 170° erhitzt unter Zersetzung schmilzt.

Die Aanalyse von 0.2015 g Substanz ergab 0.3916 g Kohlensäure und 0.1296 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	53.0	53.5 pCt.
H	7.0	7.14 »

Eine Stickstoffbestimmung von 0.1311 g Substanz ergab 8.44 pCt. Stickstoff, berechnet 8.9 pCt.:



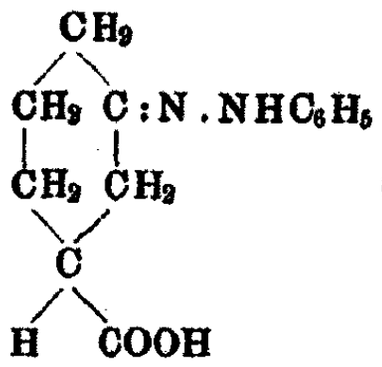
$C_7H_{11}NO_3$.

Phenylhydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure.

Ein Molekül reines Phenylhydrazin wird in der nöthigen Menge Wassers gelöst und darauf ein Molekül fein gepulverte Tetrahydrooxy-

terephtalsäure zugefügt. In der Kälte bildet sich wahrscheinlich das unbeständige Hydrazid der Dicarbonsäure. Bringt man das Gefäss in ein Wasserbad von 50°, so bemerkt man alsbald eine Kohlensäureentwicklung. Das anfangs schmierig gewordene Product wird nach einiger Zeit feinkörnig. Bei gesteigerter Temperatur des Wasserbades erwärmt man noch so lange, bis keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann, worauf der abgeschiedene krystallinische Niederschlag abfiltrirt, mit warmem Wasser ausgewaschen und im Vacuum getrocknet wird. Das Phenylhydrazon bildet ein hellgelbes, feinkörniges Pulver, welches sich in kohlensauren Alkalien mit Leichtigkeit auflöst und durch Säuren wieder abgeschieden werden kann, was wohl durch die eine Carboxylgruppe bedingt ist.

Das Phenylhydrazon schmilzt bei 125°. Durch Oxydation mit alkoholischer Eisenchloridlösung konnte keine Azoverbindung erhalten werden, sondern es trat Harzbildung ein. Dieses Verhalten spricht auch dafür, dass das Phenylhydrazin sich mit der Ketosäure zu einer Phenylhydrazonverbindung vereinigt hat und kein Hydrazid entstanden ist:



$C_{17}H_{16}N_2O_2$.

Aus der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

0.1848 g angewandter Substanz gaben 0.456 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet
C	67.28	67.24 pCt.
H	7.3	6.89 »

Stickstoffbestimmung von 0.2397 g Substanz:

	Gefunden	Berechnet
N	12.070	12.069 pCt.

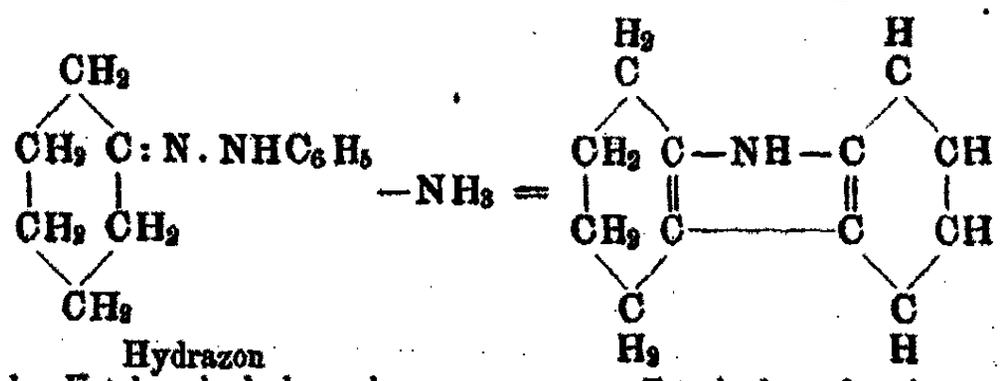
Beim Erwärmen dieser Phenylhydrazonverbindung mit einer Mineralsäure tritt zuerst Lösung ein; beim Erkalten scheiden sich reichlich Krystalle einer Verbindung aus, welche ein Molekül Ammoniak weniger enthält.

Carbonsäure des Tetrahydrocarbazols.

Drechsel[1]) hat bei der Elektrolyse des Phenols mit Wechselströmen das Hydrophenoketon erhalten, welches sich wie ein Keto-

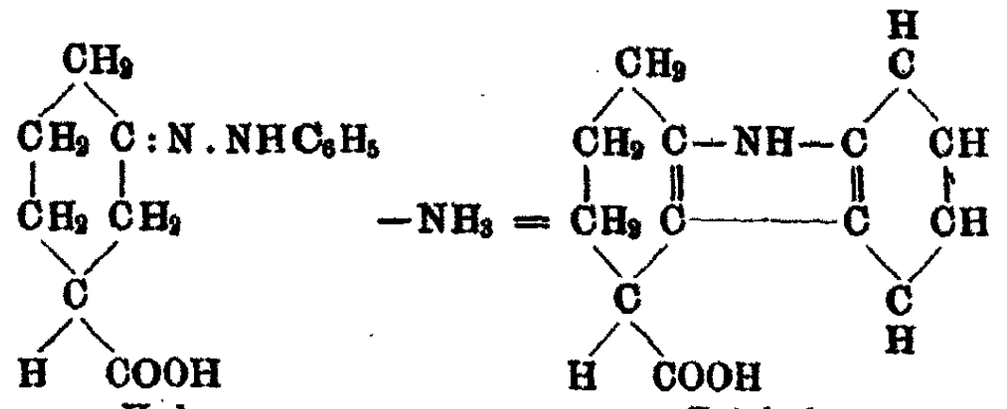
[1]) Journ. für prakt. Chem., N. F., 38, 65.

hexahydrobenzol verhält und deshalb auch wohl zweckmässiger so zu benennen ist. Aus diesem Keton erhielt er eine Phenylhydrazinverbindung, welche bei der Behandlung mit Mineralsäuren unter Ammoniakabspaltung in die von ihm Hydrophenanilid genannte Substanz übergeht. Diese Reaction entspricht wohl unzweifelhaft den von Emil Fischer entdeckten Indolsynthesen vermittelst Hydrazinverbindungen, so dass das Hydrophenanilid als Tetrahydrocarbazol anzusprechen sein dürfte, eine Ansicht, die Drechsel (pag. 69) ausgesprochen, aber ohne ausreichenden Grund kurz darauf wieder zurückgenommen hat.



Hydrazon des Ketohexahydrobenzols — Tetrahydrocarbazol.

Genau ebenso verläuft der Vorgang bei der Behandlung des Hydrazons der Ketohexahydrobenzoësäure mit Mineralsäuren, indem eine Carbonsäure des Tetrahydrocarbazols entsteht, bei der nur die Stellung der Carboxylgruppe fraglich bleibt:



Hydrazon der Ketohexahydrobenzoësäure — Tetrahydrocarbazolcarbonsäure.

Die Verbindung löst sich in kohlensauren Alkalien und kann durch Säuren wieder abgeschieden werden.

Die Tetrahydrocarbazolcarbonsäure schmilzt bei 230° und zersetzt sich bei höherer Temperatur in fäkalartig riechende Producte, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färben.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet
C	72.17	72.5 pCt.
H	6.4	6.049 »
N	7.0	6.51 »

Cyanhydrin der Ketohexahydrobenzoësäure.

Die Ketohexahydrobenzoësäure addirt mit grösster Leichtigkeit Blausäure und verwandelt sich in ein Cyanhydrin, aus welchem durch Verseifen eine Hexahydroisophtalsäure gewonnen werden kann.

1.0 g Tetrahydrooxyterephtalsäure wird im Oelbade auf 120 bis 130° einige Minuten lang erwärmt, bis die Kohlensäureentwicklung aufgehört hat. Die als dicker Syrup erhaltene Monocarbonsäure wird alsdann in einem Kältegemisch mit 1.5 g reinem gepulvertem Cyankalium zusammengemengt und darauf tropfenweise 3—4 ccm rauchende reine Salzsäure zugefügt. Unter öfterem Umschütteln lässt man das Gemisch 12 Stunden lang stehen, verdünnt hierauf mit Wasser und extrahirt das gebildete Cyanhydrin mit Aether. Nach Verdunsten des Lösungsmittels krystallisirt das Product in farblosen, harten, monoklinen Krystallen, welche auf Thonteller getrocknet, nochmals aus Alkohol umkrystallisirt und schliesslich ganz rein erhalten wurden.

Der Schmelzpunkt liegt zwischen 130—140°, bei höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

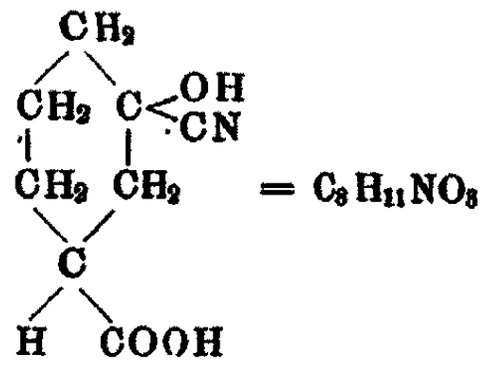
Resultat der Analyse:

0.1545 g Substanz gaben 11.8 ccm Stickstoff bei 19° und 718 mm Bar., entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
N	8.25	8.284 pCt.

0.1826 g Substanz gaben 0.3801 g Kohlensäure und 0.1073 g Wasser, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
C	56.77	56.8 pCt.
H	6.53	6.5 »



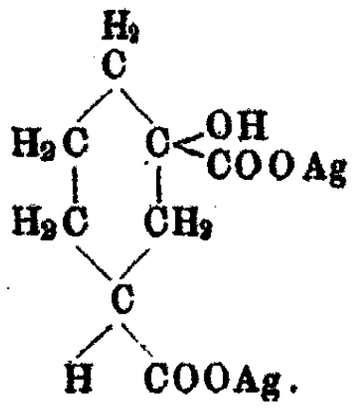
$= C_8H_{11}NO_3$

Verseifung des Cyanhydrins.

Das Cyanhydrin wird in einem Kölbchen mit Rückflusskühler mehrere Stunden lang mit rauchender Salzsäure gekocht. Nachdem hierauf die Salzsäure durch Eindampfen zum grössten Theil verjagt ist, krystallisirt die neue Säure in harten, warzenförmigen Krystallen aus, welche über Aetzkali getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Säure giebt mit Schwermetallen unlösliche Salze.

Das Silbersalz war beständig und konnte analysirt werden.
0.114 g Substanz gaben 0.068 g Silber, entsprechend:

	Gefunden	Berechnet
Ag	53.33	53.7 pCt.



Bei dem nicht normalen Verlauf der Reduction der Oxyterephtalsäure war es von Interesse zu untersuchen, welche Producte bei der Reduction einer alkylirten Oxyterephtalsäure entstehen. Diese Arbeit hat wegen Mangel an Zeit nicht weiter als bis jetzt zur Darstellung der Methyl- und Benzyloxyterephtalsäure geführt werden können, soll aber demnächst fortgesetzt werden.

Methyloxyterephtalathersäure.

Dieser Körper ist schon von Schall (diese Berichte XII, 828) durch Oxydation von *m*-Homosalicylmethyläthersäure und von Paternò und Canzoneri, Gazetta chimica 9, 455; Jahresberichte 1879, 519 dargestellt worden.

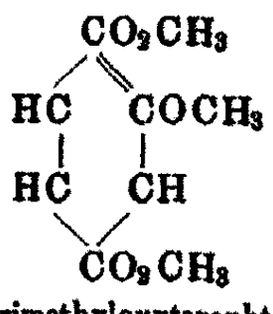
Es wurde nach Angabe von Burckhard (diese Berichte X) 1 Molekül Dimethyloxyterephtalsäureäther, 1 Molekül NaOH und überschüssiges Jodmethyl mit trockenem Holzgeist längere Zeit im geschlossenen Rohr auf 220—240° erhitzt.

Beim Oeffnen der Röhren zeigt sich ein sehr starker Druck und das nach Verdunsten des Jodmethyls zurückbleibende Oel löst sich zum grossen Theil in verdünnter Natronlauge. Es war nur wenig Trimethyläther gebildet worden, der Haupttheil bestand aus oxyterephtalsaurem Natron. Der Trimethyläther wird mit Aether extrahirt und erstarrt nach einiger Zeit zu concentrisch geordneten, verfilzten Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 65° liegt.

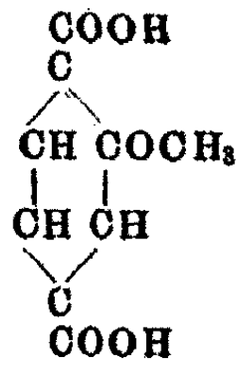
Es wurden mehrere Versuche gemacht den Trimethyläther in besserer Ausbeute zu erhalten. Das trockene Natriumsalz des Aethers wurde mit Jodmethyl und Holzgeist erhitzt, das Bleisalz des Aethers ebenso; aber bei keinem Versuch wurde ein günstiges Resultat erhalten.

Nach Verseifen des Aethers mit Natronlauge und Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure scheiden sich reichlich kleine auf beiden

Seiten zugespitzte Prismen aus, deren Schmelzpunkt bei 276—279° liegt und die demnach identisch sind mit der von Schall und Paternò beschriebenen Oxyterephtalmethyläthersäure:



Trimethyloxyterephtalsäureäther



Oxyterephtalmethyläthersäure.

Benzyloxyterephtalsäure.

Man stellt zunächst das Natriumsalz des Oxyterephtalsäuredimethyläthers dar, indem man letzteren in Aether löst und die berechnete Menge Aetznatron in wenig Wasser gelöst hinzufügt.

Nach kräftigem Umschütteln scheidet sich das Natronsalz des Aethers als gelbes, krystallinisches Pulver ab, welches abfiltrirt und getrocknet wird.

1 Molekül dieses Natriumsalzes wird in der nöthigen Menge Alkohol gelöst darauf mit 1 Molekül reinem Benzylchlorid versetzt und ungefähr 6 Stunden lang im Kochen gehalten. Nach Beendigung der Reaction hat sich Kochsalz abgeschieden. Man entfernt nun den Alkohol und überschüssiges Benzylchlorid, indem man überhitzten Wasserdampf durch den Kolben leitet, bis im Destillat kein Geruch nach Benzylchlorid mehr wahrnehmbar ist. Der Benzyläther scheidet sich als Oel ab. Dasselbe wird in Aether aufgenommen und letzterer mehrmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen, um Spuren von unverändertem Oxyäther zu entfernen. Nach Verdunsten des Aethers bleibt der Benzyloxyterephtalsäuredimethyläther als farbloses Oel zurück.

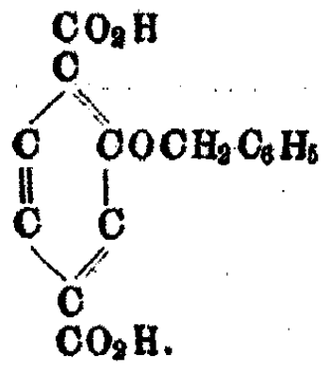
Der Aether wird mit methylalkoholischem Kali verseift; beim Ansäuern des gebildeten Natriumsalzes fällt die Säure als weisser, voluminöser, gut filtrirbarer Niederschlag aus. Dieselbe giebt mit Eisenchlorid keine Farbenreaction, ist in Wasser fast unlöslich und kann aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten werden.

Schmelzpunkt 230—240°. — Ausbeute befriedigend.

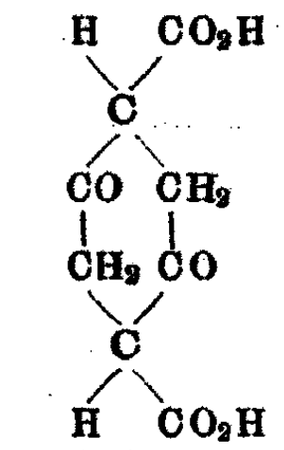
Die Analyse ergab:

0.2639 g Substanz gaben 0.6365 g Kohlensäure und 0.1070 g Wasser, entsprechend:

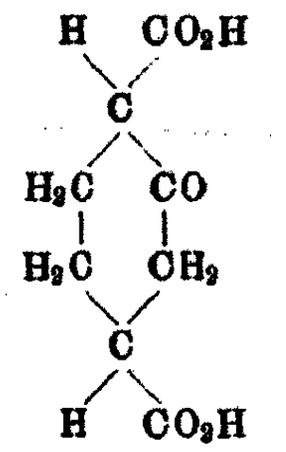
	Gefunden	Berechnet
C	65.785	66.17 pCt.
H	4.5	4.41 »



Zum Schlusse sei noch bemerkt, dass die Ergebnisse dieser Arbeit die vollständige Uebereinstimmung im Verhalten der Dihydrodioxy- und der Tetrahydromonoxyterephtalsäure beweisen, eine Uebereinstimmung, die bei der Anwendung der Ketoformeln für beide Säuren auch im Bilde deutlich zu Tage tritt.



Succinylobernstein-säure



Tetrahydrooxyterephtal-säure.

406. Adolf Baeyer und Ernst Kochendoerfer: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Phloroglucin und Resorcin.

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

(Eingegangen am 7. August.)

Nach den Angaben von Baeyer verbindet sich das Phloroglucin mit Hydroxylamin zu dem krystallisirenden Trioxim, während durch Einwirkung von Phenylhydrazin nur ein schmieriges Harz erhalten werden konnte. (Diese Berichte XIX, 159.) Wir haben daher die Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phloroglucin einem erneuten Studium unterworfen.

Salzartige Verbindung des Phenylhydrazins mit Phloroglucin.

Reibt man 1 Mol. Phloroglucin mit 3 Mol. Phenylhydrazin zusammen, so wird die anfangs weiche Masse nach einiger Zeit unter kaum merklicher Wärmeentwickelung fest. Durch Auflösen der pulverförmigen Masse in Alkohol oder Aether erhält man die Verbindung nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in schwach gelblich gefärbten, krystallinischen Warzen. Besser und leichter rein erhält man diese Verbindung durch Auflösen von Phloroglucin in wenig absolutem Alkohol und Hinzufügen von 3 Mol. Phenylhydrazin; nach 24stündigem Stehen in einem verschlossenen und vor Licht geschützten Glase scheidet sie sich in warzenförmigen Krystallen aus. Dieselben werden auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit kaltem Benzol so lange gewaschen, bis der Geruch nach Phenylhydrazin verschwunden ist. Man erhält so die Verbindung nach dem Trocknen auf Thonteller in farb- und geruchlosem Zustande. Sie schmilzt zwischen 78—83°. Bei der Analyse der im Vacuumexsiccator getrockneten Substanz wurden gefunden:

	Berechnet für $C_6H_3(OH)_3 + 3C_6H_5NH.NH_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	64.0	64.14	—	pCt.
H	6.66	6.69	—	»
N	18 66	—	18.68	»

Dieses Additionsproduct ist nicht beständig, sondern zersetzt sich bald unter Braunfärbung. Die Analyse muss mit Bleichromat ausgeführt werden, da durch Mischen mit Kupferoxyd Zersetzung eintritt.

Dass diese Substanz wirklich nur eine salzartige Verbindung ist, beweist ihr Verhalten gegen Natronlauge, indem dadurch in der Kälte schon Phenylhydrazin abgespalten wird. Dieser Körper entspricht demnach dem Anilinphenolat und ähnlichen Verbindungen. Bemerkenswerth ist dabei, dass es Mylius (diese Berichte XIX, 1002) zwar gelang, Anilinverbindungen mit Hydrochinon, Brenzkatechin und Pyrogallussäure herzustellen, aber nicht mit Resorcin, welches sich, wie weiter unten gezeigt werden wird, mit grösster Leichtigkeit mit Phenylhydrazin zu einem Salz verbindet.

1, 3, 5-Dis[1])phenylhydrazophenol.

Behandelt man Phloroglucin in der Kälte oder in der Wärme in saurer Lösung mit Phenylhydrazin, so erhält man immer harzartige Condensationsproducte. Dagegen gelingt die Bildung eines dem Trioxim entsprechenden Körpers bei Anwendung von freiem Phenyl-

[1]) Der Name ist nach Analogie der Disazoverbindungen gebildet.

hydrazin, wobei nur zu bemerken ist, dass die Reaction nicht weiter als bis zum Eintritt von 2 Mol. Phenylhydrazin vorschreitet, aus Gründen, die später erörtert werden sollen.

Uebergiesst man das trockene Additionsproduct mit wenig absolutem Alkohol oder lässt das Gemisch von Phloroglucin, Phenylhydrazin und Alkohol, welches zur Darstellung der salzartigen Verbindungen dient, in einem gut verschlossenen Glase bei gewöhnlicher Zimmertemperatur stehen, so lösen sich die Krystalle des Salzes allmählich wieder ganz auf, besonders wenn man die Masse bisweilen mit einem Glasstabe gut durcheinander rührt, zu gleicher Zeit färbt sich die Flüssigkeit dunkelorange bis braun. Nach 4 bis 6tägigem Stehen beginnt eine Abscheidung von harten prismatischen Krystallen, welche, auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit wenig kaltem Alkohol gewaschen werden. Um sie vollständig von dem hartnäckig anhaftenden Phenylhydrazin zu befreien, krystallisirt man sie am besten einigemal aus heissem Toluol um, woraus sie in zu Warzen vereinigten Nadeln krystallisiren. Aus der alkoholischen Mutterlauge lassen sich noch weitere Mengen gewinnen, wenn man den Alkohol im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure theilweise abdunsten lässt. Erwärmung ist jedoch zu vermeiden, da man sonst ein dickes, schwarzbraunes Oel erhält, welches nicht mehr krystallisirt. Die zweimal aus Toluol umkrystallisirte Verbindung stellt farb- und geruchlose Nadeln dar, welche zwischen 143—144° schmelzen. Bei der Analyse gab die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz:

	I.	II.	III.
C	—	—	70.54 pCt.
H	—	—	6.21 »
N	18.46	18.5	— »

Diese Zahlen stimmen für eine Verbindung mit 2 Mol. Phenylhydrazin, welche durch Abspaltung von 2 Mol. Wasser entsteht:

$$C_6H_6O_3 + 2C_6H_8N_2 = C_{18}H_{18}N_4O + 2H_2O.$$

Berechnet

C 70.58 H 5.88 N 18.3 pCt.

Diese Verbindung ist ganz beständig und färbt sich erst nach längerem Liegen an der Luft schwach gelblich. In Alkohol und Aether ist sie leicht löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe. In Mineralsäure löst sie sich mit rothgelber Farbe, die beim Erhitzen unter völliger Zersetzung der Substanz schmutzig braun wird.

Es wurde nun versucht, ein drittes Molekül Phenylhydrazin einzuführen. Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung in wenig heissem Alkohol gelöst, nach dem Erkalten noch zwei Moleküle Phenylhydrazin zugesetzt und dann in einem verschlossenen Glase bei Seite gestellt.

Nach einiger Zeit krystallisirte jedoch wieder dieselbe Verbindung aus, wie aus der Schmelzpunktbestimmung und der Analyse hervorging. Auch beim directen Erwärmen der Verbindung mit Phenylhydrazin gelang es nicht, die gesuchte Verbindung zu erhalten.

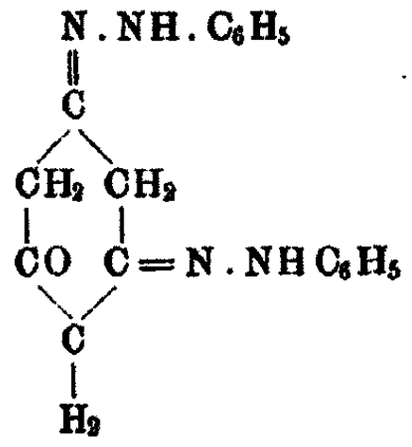
Pentabenzoylverbindung.

Zu deren Darstellung löst man die Disphenylhydrazoverbindung in 10 pCt. Natronlauge, fügt Benzoylchlorid im Ueberschuss hinzu und schüttelt so lange tüchtig um, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Hierbei scheidet sich die Benzoylverbindung in gelben, etwas harzigen Massen ab. Diese werden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt, dann in absolutem Alkohol gelöst, mit wenig Thierkohle versetzt und am Rückflusskühler einige Zeit gekocht. Hierauf wird heiss filtrirt, beim Erkalten und langsamen Abdunsten des Alkohols scheidet sich die Benzoylverbindung in langgestreckten Prismen aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man sie in vollkommen weissen, wohl ausgebildeten Prismen. Dieselben schmelzen bei 176°.

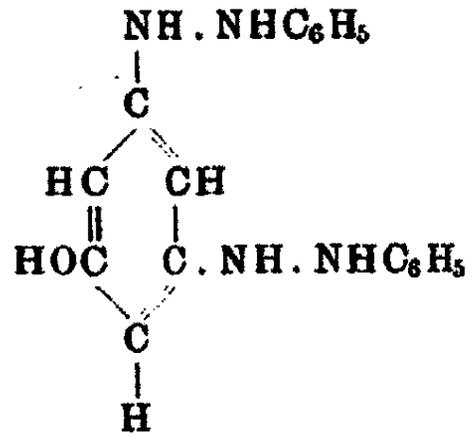
Die Stickstoffbestimmung gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{53}H_{38}O_6N_4$	I.	II.
N	6.78	7.14	6.99 pCt.

Diese Verbindung ist krystallisirt in Alkohol ziemlich schwer löslich, in Wasser und verdünnter Natronlauge unlöslich und wird erst nach längerem Kochen mit concentrirter Natronlauge verseift. Aus der Entstehung einer Pentabenzoylverbindung geht hervor, dass bei der Condensation des Phenylhydrazins mit Phloroglucin das ursprünglich gebildete Hydrazon eine Umlagerung in eine Hydrazinverbindung des Phenols erleidet, weil erstere höchstens eine Tribenzoylverbindung liefern könnte:



Disphenylhydrazon des Phloroglucins.



Disphenylhydrazophenol.

Ein weiterer Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht wird durch die Ueberführung des Dishydrazins in eine Disazoverbindung geliefert.

1, 3, 5-Diphenylazophenol.

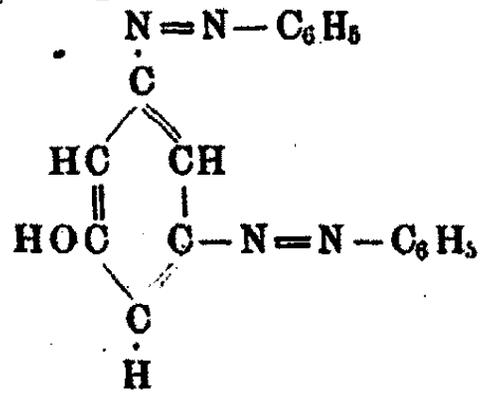
Löst man einen Theil des Diphenylhydrazophenols in ungefähr der 10fachen Menge Alkohol und setzt dann alkoholische Eisenchloridlösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit momentan dunkel rothbraun. Zur Beendigung der Reaction erwärmt man während einiger Minuten ganz gelinde und verdünnt dann sofort mit viel Wasser. Hierbei scheidet sich die Azoverbindung in rothbraunen Flocken ab, welche man am besten durch mehrmaliges Extrahiren mit Aether der Flüssigkeit entzieht. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt die Azoverbindung als rothbraune spröde krystallinische Kruste zurück. Beim Umkrystallisiren aus heissem Chloroform scheidet sich die Verbindung beim ganz langsamen Abdunsten des Lösungsmittels in schönen, rothen, stumpfen Nadeln ab, welche im reflectirten Lichte stahlblau erscheinen. Mitunter scheidet sich die Azoverbindung aus der ätherischen Lösung mit einer harzigen Verunreinigung ab, besonders wenn man die Eisenchloridverbindung in ziemlich concentrirter Lösung lange in der Wärme darauf einwirken lässt. Die Reinigung gelingt jedoch leicht mittelst des Natronsalzes.

Man löst die harzige Masse in heisser, verdünnter Natronlauge, worin sie vollständig mit rothbrauner Farbe löslich ist und kühlt rasch ab, wobei sich dann das Natronsalz in prachtvollen, goldglänzenden Blättchen abscheidet. Durch Zersetzen dieses Salzes mit verdünnter Schwefelsäure ist dann die Azoverbindung leicht rein zu erhalten. Dieselbe schmilzt zwischen 176—177°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{18}H_{14}N_4O$	Gefunden I.	II.	
C	71.54	71.31	—	pCt.
H	4.63	4.94	—	»
N	18.63	—	18.51	»

Die Azoverbindung ist in Alkohol und Aether leicht, in Chloroform etwas schwerer löslich. In verdünnter Natronlauge löst sie sich beim Kochen, beim Abkühlen scheidet sich dann das Natronsalz, wie oben schon erwähnt, in goldglänzenden Blättchen ab, das Natronsalz wird jedoch durch Behandeln mit Wasser schon zersetzt.

Dieser Azoverbindung kommt unzweifelhaft die Formel:



zu, womit auch die Existenz eines Natronsalzes, sowie die Bildung einer Monobenzoylverbindung im Einklang steht.

Benzoyläther der Azoverbindung.

Zu dessen Darstellung geht man am besten vom Natronsalz aus. Man löst dieses in verdünnter Natronlauge, setzt Benzoylchlorid zu und schüttelt tüchtig um. Hierbei scheidet sich der Benzoyläther pulverförmig ab. Derselbe ist in Alkohol und Aether ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther. Aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther scheidet er sich beim langsamen Verdunsten als sandiges rothbraunes Krystallpulver ab. Durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform erhält man ihn in rothen, feinen, federartigen Nadeln. Dieselben fangen bei 138° an zusammenzusintern und schmelzen dann zwischen 148—150°. Zur Analyse wurde die Substanz zuvor im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für $C_{25}H_{18}N_4O_2$	Gefunden I.	II.	
C	73.89	73.70	—	pCt.
H	4.43	4.63	—	»
N	13.79	—	13.71	»

Der Benzoyläther ist in verdünnter Natronlauge unlöslich, beim Kochen mit concentrirter wird er allmählich gelöst, indem er zugleich verseift wird.

Betrachtet man nun an der Hand der beschriebenen Thatsachen die Vorgänge, welche sich bei der Einwirkung des Phenylhydrazins auf Phloroglucin abspielen, so ergiebt sich Folgendes.

Zunächst verhält sich das Phloroglucin wie ein Phenol, indem es, ähnlich wie das Resorcin, eine salzartige Verbindung liefert.

Beim Stehen erleidet es indessen eine tautomere Umlagerung, in Folge deren sich successive ein und zwei Moleküle Phenylhydrazin damit verbinden. Bliebe nun das Phloroglucin auch nach der Verbindung mit dem letzteren in der Ketonform bestehen, so wäre nicht einzusehen, weshalb sich nicht ebenso 3 Moleküle addiren können, wie dies beim Hydroxylamin der Fall ist. Man muss daher annehmen, dass von dem Augenblick ab, wo zwei Moleküle Phenylhydrazin aufgenommen worden sind, die Fähigkeit des Phloroglucins in der Ketonform zu existiren (vielleicht in Folge der grösseren Basicität der Verbindung) aufhört, wodurch selbstverständlich die Aufnahme eines dritten Phenylhydrazinmoleküles unmöglich wird.

Salzartige Verbindung des Resorcins mit Phenylhydrazin.

Reibt man ein Molekül fein pulverisirtes Resorcin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin zusammen, so wird die Anfangs weiche, teigartige Masse nach kurzer Zeit unter bedeutender Wärmeentwickelung

vollständig hart, so dass man sie leicht pulverisiren kann. Löst man das Pulver in heissem Benzol, worin es leicht löslich ist, so krystallisirt beim Erkalten die Verbindung in feinen Nadeln aus. Dieselben werden sofort auf ein Filter gebracht, gut abgesaugt und mit wenig kaltem Benzol gewaschen, bis der Geruch nach Phenylhydrazin verschwunden ist. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus Benzol erhält man die Verbindung als feine, weisse, atlasglänzende Nadeln, welche bei 76° schmelzen. Die im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse:

	Berechnet für $C_6H_4(OH)_2 + 2C_6H_5NHNH_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	66.25	66.11	—	—	pCt.
H	6.74	6.85	—	—	»
N	17.17	—	17.58	17.35	»

Die gleiche Verbindung erhält man auch durch Auflösen von einem Molekül Resorcin in wenig Alkohol und Zusatz von zwei Molekülen Phenylhydrazin; nach einigem Stehen scheiden sich dann feine Nadeln aus, welche denselben Schmelzpunkt haben und bei der Analyse auch dieselben Zahlen geben, wie die auf die erstere Art gewonnene Verbindung. Der Körper ist in Alkohol und Aether leicht löslich. Durch Natronlauge wird er unter Abscheidung von Phenylhydrazin augenblicklich zersetzt, auch Wasser scheint in dieser Weise spaltend zu wirken. Der Luft und dem Licht ausgesetzt, ist er unbeständig, indem er sich bald gelb, dann braun färbt und schliesslich zu einer zähen braunen Masse zerfliesst. Bei dieser Zersetzung entweicht Stickstoff und Ammoniak und die zurückbleibende schwarzbraune Masse riecht stark nach Benzol. Die Substanz hält sich also nur im Vacuumexsiccator unverändert. Die Analyse muss mit Bleichromat ausgeführt werden, da durch Mischen mit Kupferoxyd schon Zersetzung eintritt und Ammoniak abgespalten wird, wodurch natürlich fehlerhafte Resultate erzielt würden.

Lässt man eine wässerige Lösung von einem Molekül Resorcin mit zwei Molekülen Phenylhydrazin und zwei Molekülen Essigsäure in einem gut verschlossenen Glase vor Licht geschützt bei einer Temperatur von 4—5° stehen, so färbt sich die Flüssigkeit bald dunkelorange und scheidet nach 6- bis 8tägigem Stehen eine braune Masse ab, zu gleicher Zeit tritt eine Gasentwickelung auf, die beim Oeffnen der Stopfen mit Gewalt herausgeschleudert wird. Es scheint, dass hier dieselbe Zersetzung vor sich geht, wie bei der krystallisirten Verbindung beim Liegen an der Luft. Eine alkoholische Lösung der Verbindung bleibt jedoch unverändert und ohne sich merklich dunkler zu färben. Die Bildung eines einfachen Condensationsproductes, wie es das Phloroglucin liefert, konnte demnach beim Resorcin nicht constatirt werden.

407. Adolf Baeyer und Ernst Kochendoerfer: Ueber das Phtaleïn des Brenzkatechins.

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

(Eingegangen am 7. August.)

Ueber das Phtaleïn des Brenzkatechins ist bisher nichts bekannt als eine ganz kurze Notiz von Baeyer (diese Berichte IV, 663), welche lautet: »Erhitzt man Brenzkatechin mit Phtalsäureanhydrid und Schwefelsäure, so bekommt man auf Wasserzusatz eine grünliche Flüssigkeit, die mit Kali eine schnell verschwindende blaue Färbung zeigt. Diese noch nicht näher untersuchte Substanz scheint daher dem Blauholz ähnlich zu sein.« Wir haben es daher unternommen, diese Lücke in der Geschichte der Phtaleïne auszufüllen.

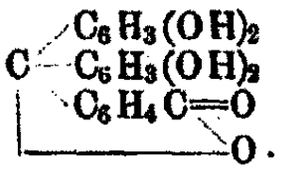
Brenzkatechin vereinigt sich beim Schmelzen mit Phtalsäureanhydrid nicht zu einem Phtaleïn, es ist dazu die Gegenwart eines Condensationsmittels erforderlich. Wendet man, wie Baeyer es gethan hat, concentrirte Schwefelsäure an, so färbt sich die Masse schon auf dem Wasserbade sofort schön rosenroth und giebt dann mit Kalilauge eine blaue Lösung. Versucht man indessen die Reaction weiter zu führen, so färbt sich die Flüssigkeit schmutzig grün und dann braun, indem das gebildete Phtaleïn von der Schwefelsäure wieder zerstört wird. Aehnlich verläuft der Prozess bei Anwendung von Zinntetrachlorid, welches sonst bei der Darstellung von Phtaleïnen so gute Dienste leistet. Das anfangs ziemlich reichlich gebildete Phtaleïn wird nämlich in diesem Falle bald in ein braunes Harz verwandelt. Als einziges brauchbares Condensationsmittel erwies sich das Chlorzink.

Brenzkatechinphtaleïn.

3 Theile Phtalsäureanhydrid werden mit 2 Theilen Brenzkatechin und 3 Theilen Chlorzink im Oelbade während 3—4 Stunden auf 140—150° erhitzt; die braunrothe, nach dem Erkalten harte Schmelze wird in heissem Wasser gelöst und filtrirt. Das Filtrat wird so lange mit sehr verdünnter Natronlauge versetzt, bis die Flüssigkeit sich eben schwach blau färbt, wodurch die überschüssige Phtalsäure gebunden wird. Hierauf wird die Flüssigkeit mehrere Male mit Aether extrahirt und der Aether abgedampft, wobei das Phtaleïn als braune schmierige Masse zurückbleibt. Zur Reinigung wird es in heissem Wasser gelöst, mit wenig Thierkohle ungefähr eine halbe Stunde gekocht, hierauf filtrirt und nach dem Erkalten wieder mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt das Phtaleïn als gelbe Masse zurück, welches jedoch trotz vieler Versuche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Das Brenzkatechinphtaleïn löst sich in ätzenden Alkalien mit schöner rein blauer, in kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe; die alkalische Lösung ist jedoch an der Luft nicht sehr beständig, indem sie sich bald schmutzig grün, dann braun und schliesslich schwarz färbt. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rother Farbe und wird beim Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, beim Erwärmen dagegen tritt Zersetzung ein. In Alkohol ist es leicht löslich, in kaltem Wasser ziemlich schwer, leicht dagegen in heissem und scheidet sich daraus beim Erkalten in Oeltropfen ab. Versetzt man die alkalische Lösung mit einem Zinksalz, so scheidet sich ein blauer Zinklack ab, der an der Luft bald missfarbig wird. Mit Eisenoxyd und Thonerde gebeizter Kattun färbt sich damit blau bis schwarz, die Farbe ist aber ebenfalls vergänglich, so dass das Phtaleïn als Farbstoff nicht brauchbar ist. Mit Zinkstaub und Natronlauge behandelt giebt das Phtaleïn ein Phtalin, welches die dem Phenolphtalin zukommenden Eigenschaften zeigt. Da diese Verbindungen aber sowohl durch den Mangel an Krystallisationsfähigkeit als auch durch ihre leichte Veränderlichkeit nicht zum Studium einladen, haben wir uns nicht weiter damit befasst.

Der Umstand, dass das Phtaleïn des Brenzkatechins das einzige nicht krystallisirbare unter den Phtaleïnen der Dioxybenzole ist, macht es von vornherein wahrscheinlich, dass dasselbe eine eigenthümliche Constitution besitzt. Die Untersuchung der Derivate hat nun diese Ansicht auch bestätigt, indem es sich herausstellte, dass die Ester desselben nicht zwei Säuregruppen enthalten, wie die Phtaleïne des Resorcins und Hydrochinons, sondern vier, woraus hervorgeht, dass an diesem Phtaleïn keine innere Anhydridbildung zwischen den beiden Phenolresten stattfindet. Das Phtaleïn des Brenzkatechins entspricht daher dem Phtaleïn des Phenols, welches bekanntlich auch schwer krystallisirt und ist folgendermaassen zu formuliren:



Tetrabenzoyläther des Brenzkatechinphtaleïns.

Da der Acetyläther nicht zum Krystallisiren zu bringen war, wurde der Benzoyläther nach Baumann's Methode dargestellt (diese Berichte XIX. 3218). 1 Theil Phtaleïn wird in ungefähr 40 Theilen 10procentiger Natronlauge gelöst, dann Benzoylchlorid im Ueberschuss zugesetzt und so lange geschüttelt, bis die Lösung farblos und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich hierbei bedeutend, und der Benzoyläther scheidet sich als gelbbraune harzige Masse aus. Diese wird abfiltrirt, mit Wasser so

lange gewaschen, bis dieses nicht mehr alkalisch reagirt, dann in heissem Alkohol gelöst, woraus der Aether beim Erkalten in feinen, schwach gelb gefärbten Nadeln auskrystallisirt. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Alkohol und Essigäther erhält man ihn in schönen, kaum gefärbten Nadeln. Der Benzoyläther ist krystallisirt in Alkohol sehr schwer löslich, leicht dagegen in Essigäther, er schmilzt zwischen 201—202°.

Die bei 150° getrocknete Substanz gab bei der Verbrennung:

	Ber. für $C_{48}H_{30}O_{10}$	Gefunden I.	II.
C	75.19	75.25	75.08 pCt.
H	3.91	3.98	3.96 »

Da nun der Dibenzoyläther, $C_{34}H_{20}O_7$. nur 0.36 pCt. Kohlenstoff mehr und 0.21 pCt. Wasserstoff weniger enthält, so giebt die Analyse keinen sicheren Aufschluss, ob die Verbindung der Di- oder Tetrabenzoyläther ist. Es wurde desshalb versucht, die Benzoësäure für sich zu bestimmen. Zu diesem Zwecke wurde eine bestimmte Menge des Benzoyläthers mit alkoholischem Kali verseift, mit Wasser verdünnt, der Alkohol unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure verdampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt und die freie Benzoësäure mit Wasserdampf übergetrieben. Im Destillat wurde dann die Benzoësäure mit $^1/_{10}$ Normalkalilösung titrirt. Es gelang jedoch nicht, auf diese Weise übereinstimmende Resultate zu erhalten. Es wurde nun der Nitrobenzoyläther analog dem gewöhnlichen Benzoyläther mittels *m*-Nitrobenzoylchlorid dargestellt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol und Essigäther in farblosen kleinen Krystallen, die leicht eine röthliche Färbung annehmen.

Beim Verbrennen wurden gefunden:

	I.	II.
C	60.64	60.68 pCt.
H	3.11	3.08 »

	Berechnet für Tetra: $C_{48}H_{26}O_{18}N_4$	Berechnet für Dinitro: $C_{34}H_{18}O_{11}N_2$
C	60.88	64.76 pCt.
H	2.74	2.85 »

Es ist also dadurch erwiesen, dass die fragliche Verbindung der Tetrabenzoyläther ist.

Das durch Verseifen des Benzoyläthers erhaltene Phtaleïn verhält sich genau, wie das direct aus Phtalsäureanhydrid und Brenzkatechin erhaltene, es konnte ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Monomethyläther des Brenzcatechinphtaleïns.

Das Guajacol verhält sich gegen Phtalsäureanhydrid insofern dem Phenol analog, als es sich auch mit Zinntetrachlorid am besten damit condensiren lässt.

Zur Darstellung des Guajacolphtaleïns erhitzt man 15 g Phtalsäureanhydrid mit 25 g Guajacol und 30 g Zinntetrachlorid im Oelbade auf 110—115°, die anfangs dünnflüssige, rothe Masse wird nach einiger Zeit unter Entweichen von Wasserdämpfen dick und zähe, was bei kleinen Mengen nach 3—4 Stunden eintritt. Die nach dem Erkalten harte, roth violette Schmelze wird mehrmals mit wenig warmem Wasser gewaschen, um unzersetzte Phtalsäure und überschüssiges Guajacol zu entfernen, alsdann wird sie in sehr verdünnter Natronlauge gelöst und filtrirt. Das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt, scheidet das Phtaleïn in Form einer bräunlichen Masse ab. Diese wird abfiltrirt und mehrmals mit warmem Wasser gewaschen, bis der Geruch nach Guajacol verschwunden ist. Nach dem Trocknen wird sie in ungefähr der 8 fachen Menge Alkohol gelöst mit Thierkohle versetzt und circa $1^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Hierauf wird heiss filtrirt, der Alkohol zu $^2/_3$ abgedampft und dann mit ungefähr der 10 fachen Menge Wasser versetzt. Hierbei entsteht zunächst eine milchige Trübung und nach einiger Zeit scheidet sich das Phtaleïn in Form von graugelben Flocken ab, die jedoch auf keine Weise zum Krystallisiren gebracht werden können.

Dieses Guajacolphtaleïn löst sich in ätzenden und kohlensauren Alkalien mit violetter Farbe, in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit schön kirschrother Farbe und wird nach dem Verdünnen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, beim Erwärmen der concentrirten Lösung tritt dagegen Zersetzung ein.

In kaltem Wasser ist das Phtaleïn nahezu unlöslich, etwas leichter in kochendem und scheidet sich daraus beim Erkalten wieder in amorphen Flocken ab. Eine Lösung des Phtaleïns in concentrirter Natronlauge wird beim Kochen mit Zinkstaub leicht reduzirt, die alkalische Lösung des entstandenen Phtaleïns färbt sich an der Luft durch Oxydation allmählich violett, indem wieder das Phtaleïn entsteht.

Acetylverbindung.

1 Theil Guajacolphtaleïn wird mit 5 Theilen Essigsäureanhydrid während 8—10 Stunden im Oelbade auf 150—160° erhitzt, das überschüssige Essigsäureanhydrid dann durch Abdampfen mit Alkohol verjagt, wobei die Acetylverbindung als dickes, bräunliches Oel zurückbleibt, welches ebenfalls nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte.

Benzoylverbindung.

Wird analog der des Brenzcatechinphtaleïns durch Schütteln der alkalischen Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid dargestellt. Die ausgeschiedene Benzoylverbindung wird in heissem absolutem

Alkohol gelöst, woraus sie sich beim Erkalten und langsamen Verdunsten des Alkohols als gelbes, krystallinisches Pulver abscheidet. Durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung in schwach gelblichen, kleinen, würfelförmigen Krystallen erhalten. Zur Analyse wurde die Substanz im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure getrocknet.

	Berechnet für Dibenzoyläther $C_{36}H_{26}O_8$	Gefunden I.	II.
C	73.72	73.59	73.56 pCt.
H	4.43	4.92	4.55 »

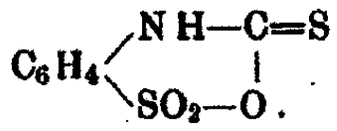
Der Benzoyläther wird von concentrirter Natronlauge erst nach längerem Kochen verseift, leicht dagegen von alkoholischem Kali, besonders beim Erwärmen.

---

408. Br. Pawlewski: Ueber die Einwirkung von Chlorsulfonsäure auf Phenylsenföl.

(Eingegangen am 7. August.)

Ueber die Einwirkung von SO_2, SO_2Cl_2, $SO_2Cl.OH$, SO_4H_2 u. s. w. auf Phenylsenföl, über die substituirten Sulfoderivate dieses Körpers finde ich in der chemischen Literatur Nichts erwähnt. Nur H. G. Magatti [1]) hat durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Phenylsenföl einen Körper $C_7H_5NS_2O_3$ erhalten, welchem er folgende Constitution zuschrieb:



Ich habe die Beobachtung gemacht, dass Chlorsulfonsäure und selbst concentrirte Schwefelsäure (1.84) ziemlich leicht auf Phenylsenföl einwirken, wobei man drei verschiedene Reactionsproducte erhalten kann.

Wenn man zu Phenylsenföl, welches auf dem Wasserbade erwärmt wird, tropfenweise Chlorsulfonsäure fliessen lässt, kann man die Entstehung eines gelben Körpers und starke Salzsäureentwickelung bemerken; gegen Ende der Einwirkung entwickelt sich noch Schwefligsäure in kleinen Mengen. Das Reactionsproduct stellt eine gelbe,

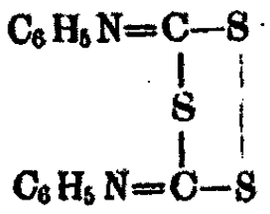
[1]) Diese Berichte XI, 2267.

feste, glasige Masse dar. Das rohe Product wurde mit siedendem Wasser ausgelaugt, wobei das Wasser den farblosen Hauptantheil des Reactionsproductes auslaugt, und nur ein ganz unbedeutender gelber Theil bleibt als Nebenproduct im heissen Wasser unlöslich.

Das gelbe in Wasser unlösliche Nebenproduct löst sich ziemlich schwierig in kochendem Alkohol und kochendem Eisessig, aber sehr leicht im kalten, sowie in Chloroform. Dieses Product wurde einige Male aus siedendem Alkohol und siedendem Eisessig umkrystallisirt, da es aus Chloroform nicht so gut krystallisirt. Nach viermaligem Umkrystallisiren aus den genannten Flüssigkeiten erhält man entweder 2—3 cm lange, prismatische Nadeln, oder aber aus dünnen, langen Nädelchen zusammengesetzte Aestchen. Ausserdem ist dieser Körper leicht löslich in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether, Nitrobenzol und Anilin. Die Krystalle sind schwefelgelb, wasserfrei und schmelzen bei 149—151°. Ihre Analyse hat folgende Zahlen ergeben:

C	55.46	55.48	55.50	—	pCt.
H	3.52	3.46	—	—	»
S	32.00	31.48	31.60	31.62	»
N	10.00	9.53	—	—	»

Diese Zahlen entsprechen am meisten der Formel $C_{14}H_{10}N_2S_3$ und aus den physikalischen Eigenschaften folgernd wird dieser gelbe Körper gewiss mit dem Körper identisch sein, welchen auf ganz anderem Wege Proskauer und Sell [1]) erhalten haben und welchem sie die Constitution



zugeschrieben haben.

Das in Wasser lösliche Hauptreactionsproduct scheidet sich daraus nach dem Eindampfen in tafelförmigen Krystallen aus, welche nach 6—8maligem Umkrystallisiren aus Wasser dicke, farblose Tafeln bilden, die an der Luft verwittern und in ein weisses Pulver zerfallen. Dieser Körper löst sich in starkem Alkohol fast garnicht, in siedendem Wasser löst er sich schwierig, schmilzt nicht, sondern giebt Wasser ab, und stärker erhitzt verkohlt er. Die aus Wasser erhaltenen, grossen, zwischen Filtrirpapier abgepressten Krystalle verloren bei 130° getrocknet 8.42, 8.23, 8.39 pCt. Wasser; kleine, zerbrochene zwischen Filtrirpapier abgepresste Krystalle verloren über Schwefelsäure im Exsiccator schon nach 12stündigem Stehen Wasser 8.00, 7.73, 8.01 pCt.

[1]) Diese Berichte IX, 1265.

Die bis zum constanten Gewicht bei 130° oder im Exsiccator getrockneten Krystalle gaben:

C	39.55	39.25	39.29	— pCt.
H	2.74	2.65	—	— »
S	29.60	29.42	29.78	30.01 »

Der wasserhaltige nur zwischen Filtrirpapier ausgepresste Körper gab:

C	35.87	—	pCt.
H	4.21	—	»
S	27.63	27.30	»

Die erhaltenen Resultate führen zu den Formeln

$$C_7H_5NS_2O_3 \text{ oder } C_6H_4.NCS.SO_3H$$

und

$$C_7H_7NS_2O_4 \text{ oder } C_6H_4.NCS.SO_3H.H_2O.$$

Der wasserfreie Körper ist isomer mit dem von Magatti erhaltenen, er reagirt sauer. Durch Titriren erhielt ich als Molecargewicht dieses Körpers die Zahl 213 anstatt 215.

Die Löslichkeit dieses Körpers im Wasser und die saure Reaction, scheint darauf hinzuweisen, dass in ihm die Gruppe SO_3H existirt, welche unmittelbar Wasserstoff in C_6H_5NCS substituirt; wenn die Gruppe NCS noch nicht verändert ist, dann sind drei Isomere dieses Körpers möglich:

$$C_6H_4.NCS.SO_3H = 1:2$$
$$C_6H_4.NCS.SO_3H = 1:3$$
$$C_6H_4.NCS.SO_3H = 1:4.$$

Bei Einwirkung von SO_4H_2 (1.84) allein auf Phenylsenföl entsteht fast quantitativ ein Körper, welcher in langen weissen Nadeln krystallisirt und sich sehr leicht in Wasser löst.

Diese beiden Körper werden Gegenstand meiner weiteren Untersuchungen sein.

Lemberg, den 24. Juli 1889.

Chem.-techn. Laborator. der K. K. Techn. Hochschule.

409. Br. Pawlewski: Ueber die Orthotolyl-β-imidobuttersäure.

(Eingegangen am 7. August.)

So viel mir bekannt ist, hat Hr. L. Knorr[1]) bei seiner Synthese der Chinolinderivate diese Säure im freien Zustande nicht ausgeschieden. Da es mir nun gelungen ist, diese Säure als Nebenproduct bei einer anderen Reaction in chemisch reinem Zustande zu erhalten, so berichte ich einiges über sie.

Diese Säure bildet, aus Alkohol und aus siedendem Wasser umkrystallisirt, einige Centimeter lange, hübsche prismatische Nadeln. In kaltem Wasser löst sie sich gar nicht. Die Nadeln schmelzen bei 110—112°, erstarren bei 85—87°.

Die Analyse ergab:

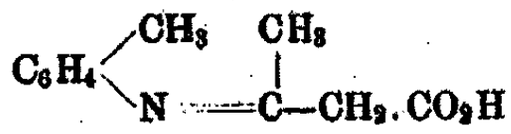
I. 0.1876 g Substanz gaben 0.1205 g Wasser und 0.4767 g Kohlensäure.
II. 0.2915 g Substanz gaben 0.1791 g Wasser und 0.7386 g Kohlensäure.
III. 0.4270 g Substanz gaben 0.0374 g Ammoniak nach Kjeldal's Methode; was entspricht:

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Theorie für $C_{11}H_{13}NO_2$
C	69.30	69.13	—	69.11 pCt.
H	7.13	6.83	—	6.80 »
N	—	—	7.21	7.33 »

Bei der Bestimmung des specifischen Gewichtes wurden erhalten:

Pyknometer	= 31.9230 g
Pyknometer + Wasser bei 20°	= 67.8447 »
Pyknometer + Substanz	= 33.1983 »
Pyknometer + Substanz + Wasser bei 20°	= 68.0932 »
Woraus berechnet wurde d_{20}	= 1.24201 »

Diese Säure hat der Synthese gemäss die Constitution



und ist isomer mit dem von Knorr[2]) dargestellten Methylacetessiganilid, $CH_3.CO.CH(CH_3).CO.NH.C_6H_5$, das bei 138—140° schmilzt.

Lemberg, den 24. Juli 1889.

Chem.-techn. Laboratorium der K. K. Techn. Hochschule.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 542.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 245, 358.

410. Emil Fischer: Reduction von Säuren der Zuckergruppe.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 8. August.)

Die Reduction des Carboxyls zur Aldehydgruppe durch nascirenden Wasserstoff ist ein oft versuchtes, aber bisher nicht gelöstes Problem. Bei den gewöhnlichen Säuren scheint diese Verwandlung nicht möglich zu sein. Um so überraschender war für mich die Beobachtung, dass die gleiche Reaction bei den Säuren der Zuckergruppe mit der grössten Leichtigkeit durch Natriumamalgam ausgeführt werden kann.

Behandelt man eine wässerige, kalte Lösung von Gluconsäure mit Natriumamalgam und neutralisirt von Zeit zu Zeit mit Schwefelsäure, so gewinnt die Flüssigkeit bald die Fähigkeit, Fehling'sche Lösung zu reduciren. Sie enthält dann in reichlicher Menge Zucker, welcher mit Phenylhydrazin reines Phenylglucosazon liefert und wahrscheinlich Dextrose ist.

Ausführlicher wurde der Vorgang bei der Mannowsäure untersucht. Letztere entsteht nach Versuchen, welche ich demnächst in Gemeinschaft mit Hrn. Hirschberger mittheilen werde, aus der Mannose durch Oxydation mit Brom und bildet ein schön krystallisirendes Lacton.

Wird dasselbe mit Natriumamalgam in möglichst neutraler Lösung reducirt, so entsteht Mannose, welche leicht durch ihr Phenylhydrazon nachgewiesen und quantitativ bestimmt werden konnte.

Die Menge an Zucker betrug nach einstündiger Reduction 40 pCt. vom angewandten Lacton. Bei längerer Einwirkung des Reductionsmittels verschwindet der Zucker wieder, weil er in Mannit verwandelt wird.

Genau dieselben Erscheinungen habe ich bei der Arabinose-, Mannose- und Rhamnosecarbonsäure gefunden.

Ebenso verhalten sich ferner die mehrbasischen Säuren dieser Gruppe.

So liefert die Zuckersäure eine stark reducirende Verbindung, welche vielleicht mit der Glycuronsäure identisch ist.

Dagegen habe ich bisher vergeblich versucht, die Glycerinsäure, Weinsäure und Aepfelsäure in Aldehyd zu verwandeln; es scheint darnach, dass die Reducirbarkeit der Säuren mit der Fähigkeit, Lactone zu bilden, in Zusammenhang steht.

Durch diese Versuche findet eine ältere, interessante, aber bisher isolirt dastehende Beobachtung von Kiliani[1]) ihre Erklärung.

Derselbe fand, dass das Doppellacton der Metazuckersäure durch Natriumamalgam in Mannit verwandelt wird; er ist über diese weit-

[1]) Diese Berichte XX, 2714.

gebende Reduction mit Recht so erstaunt, dass er dieselbe der Eigenart des Doppellactons glaubt zuschreiben zu müssen. Unzweifelhaft entstehen aber auch in diesem Falle als Zwischenproducte Aldehyde, welche Kiliani nicht beobachten konnte, weil das Doppellacton selbst die Fehling'sche Lösung reducirt.

Ferner hat Scheibler [1]) vor 6 Jahren mitgetheilt, dass das Saccharin durch Natriumamalgam in alkalischer Lösung leicht reducirt werde, ohne aber das betreffende Product zu beschreiben.

Bei der Wiederholung des Versuches, wobei die Lösung möglichst neutral gehalten wurde, fand ich, dass in reichlicher Menge ein Zucker entsteht, welcher wohl isomer mit der Rhamnose (Isodulcit) sein wird.

Durch die vorliegende Reaction, welche ich nach verschiedenen Richtungen verfolgen werde, ist für die Synthese von Zuckerarten ein weites Feld gewonnen. Nach der schönen Methode von Kiliani können die bekannten Glucosen durch Anlagerung von Blausäure leicht in die kohlenstoffreicheren Carbonsäuren verwandelt werden; aus diesen gewinnt man durch Reduction mit Natriumamalgam die entsprechenden Zuckerarten und der Aufbau kann dann in der gleichen Weise wiederholt werden.

Ueber die physiologische Bedeutung der Reaction werde ich mich später äussern. Bei den obigen Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Hirschberger unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

---

411. A. Delisle: Ueber die Reduction des *o*-Sulfobenzoësäurechlorids.

(Eingegangen am 10. August.)

Es war mir daran gelegen, meine Untersuchung über Ketosulfide und Ketosulfidsäuren (siehe diese Berichte XXII, 306), über welche ich im Laufe des kommenden Winters ausführlich berichten zu können hoffe, auch auf aromatische Thiohydrocarbonsäuren auszudehnen. Als ganz besonders zu meinen Versuchen geeignet musste mir die der Salicylsäure entsprechende Schwefelverbindung

$$C_6H_4\begin{cases}COOH & (1)\\ SH & (2)\end{cases}$$

erscheinen.

[1]) Diese Berichte XVI, 3011.

Von den Thiohydrobenzoësäuren ist bisher nur die Meta-Verbindung bekannt geworden; dieselbe wurde von Hübner und Upmann[1]) entdeckt und von Frerichs[2]) etwas genauer untersucht.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung der Ortho-Verbindung diente mir reines bei 154—155° schmelzendes *o*-Toluolsulfamid. Das daraus gewonnene *o*-sulfobenzoësaure Chlorid wurde mit Zinkstaub und Schwefelsäure reducirt.

Das Reductionsproduct scheidet sich als graues Pulver ab; dasselbe wurde in wässerigem Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und durch Salzsäure wieder ausgefällt. So gereinigt stellt die neue Säure ein weisses, amorphes Pulver dar, das sich nur schwer in heissem Wasser, dagegen leicht in Alkohol löst. Sie besitzt nur geringe Krystallisationsfähigkeit und ist mit Wasserdämpfen nicht flüchtig. Das aus dem Ammonsalz durch doppelten Austausch erhaltene Silbersalz ergab bei der Analyse 42.41 pCt. Silber, während sich für $C_6H_4<^{SAg}_{COOH}$ berechnet 41.38 pCt. Silber.

Recht charakteristisch für die Säure ist das Verhalten ihres Ammonsalzes gegen verschiedene Metallsalzlösungen. Bleiacetat giebt einen weissen Niederschlag, der auch mit einer alkoholisch-wässerigen Lösung der freien Säure erhalten werden kann. Auf Zusatz von Chlorbaryum bleibt die Lösung des Ammonsalzes klar, während salpetersaures Silber einen eigelben Niederschlag hervorbringt, den es auch mit der freien Säure giebt. Kupfersalze endlich rufen, sehr vorsichtig zugesetzt, zunächst eine schmutzig grüne Fällung hervor, die sich nach kurzer Zeit, namentlich beim Umschütteln, in einen schönen gelben, deutlich krystallinischen Niederschlag verwandelt. Kupfersalze im Ueberschuss zugesetzt geben eine schwarze Fällung.

Leider muss ich mich für heute wegen Mangels an Material auf diese flüchtigen Angaben beschränken; indessen ist die Untersuchung der Reductionsproducte des *o*-Sulfobenzoësäurechlorids nun in grösserem Maassstabe in Angriff genommen worden.

Karlsruhe, den 8. August 1889.

---

[1]) Zeitschr. für Chemie 1870, 291.

[2]) Diese Berichte VII, 792.

412. Emil Erwig und Wilhelm Koenigs: Ueber fünffach acetylirte Galactose und Dextrose.

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

(Eingegangen am 10. August.)

Wie schon vor Kurzem berichtet [1]), haben wir durch Kochen von Traubenzucker mit Essigsäureanhydrid und einem Körnchen Chlorzink die gut krystallisirende, bei 111—112° schmelzende Pentacetyldextrose erhalten. Mit derselben Leichtigkeit lässt sich nun — nach dem Liebermann'schen Verfahren — die Galactose in ein fünffach acetylirtes Derivat überführen, welches aus Alkohol in derben, messbaren Krystallen vom Schmelzpunkt 142° anschiesst. Dasselbe ist also verschieden von der bisher bekannten Pentacetylgalactose, welche Fudakowsky [2]) durch 24stündiges Erhitzen von Galactose mit 6 bis 8 Theilen Essigsäureanhydrid auf 160° erhalten hat, und welche er als eine gummiartige, hellgelbe, bei 62° erweichende, bei 66—67° schmelzende Masse beschreibt.

Die beiden an sich wenig wichtigen Pentacetylderivate der Dextrose und Galactose können insofern einiges Interesse beanspruchen, weil sie ihrem ganzen Verhalten nach keine Aldehydgruppe enthalten, während eine solche von vielen Chemikern in jenen beiden Kohlehydraten angenommen wird.

Krystallisirte Pentacetylgalactose, Schmelzpunkt 142°.

Die zu unsern Versuchen dienende Galactose war von Dr. Schuchhardt bezogen und nach dem Soxhlet'schen Verfahren dargestellt und gereinigt worden. Proben derselben gaben gute Ausbeuten sowohl von der Isonitrosoverbindung [3]) (Schmelzpunkt 175°) wie auch von dem bei 158° schmelzenden Phenylhydrazon [4]).

Behufs Darstellung der Acetylverbindung erhitzten wir 20 g Galactose mit 10 g geschmolzenem Natriumacetat und 100 ccm Essigsäureanhydrid zunächst vorsichtig bis zum Eintritt der ziemlich stürmisch verlaufenden Reaction und kochten nachher noch etwa 10 Minuten am Rückflusskühler, dann wurde das Product in einer Schale auf dem Wasserbade zuerst für sich und später unter zweimaligem Zusatz von Alkohol möglichst weit eingedampft, um die Essigsäure und das überschüssige Anhydrid zu verjagen. Der dunkelgefärbte Rückstand wurde

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1464.
[2]) Diese Berichte XI, 1071.
[3]) Rischbieth, diese Berichte XX, 2673.
[4]) Emil Fischer, diese Berichte XX, 825.

dann zur Entfernung des Natriumacetats wiederholt mit warmem Wasser ausgezogen und schliesslich mit heissem absoluten Alkohol aufgenommen und durch Kochen mit Thierkohle gereinigt. Beim Erkalten schieden sich glänzende, farblose, derbe Krystalle aus, welche nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol den constant bleibenden Schmelzpunkt 142° zeigten. Die Ausbeute beträgt über 60 pCt. Zur Analyse und Verseifung wurde die Verbindung bei 100° getrocknet.

0.2523 g Substanz gaben 0.4536 g Kohlensäure und 0.1302 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_{11}$
C	49.03	49.23 pCt.
H	5.73	5.64 »

Die Verseifung führten wir auch hier wieder durch Kochen mit Zehntel-Normal-Schwefelsäure aus und bestimmten die Menge der abgespaltenen Essigsäure durch Zurücktitriren mit Zehntel-Normal-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtalein als Indicator. Wir hatten uns vorher überzeugt, dass 50 ccm Zehntel-Normal-Schwefelsäure mit 0.5 g Galactose sieben Stunden lang gekocht zur Neutralisation genau wieder 50 ccm Zehntel-Normal-Kalilauge erfordern.

0.1949 g Pentacetylgalactose wurden mit 70 ccm Zehntel-Normal-Schwefelsäure 7 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Beim Zurücktitriren wurden 94.9 ccm Zehntel-Normal-Kalilauge verbraucht. Die Differenz von 24.9 ccm entspricht einer Menge von 76.65 pCt. Essigsäure, während 76.92 pCt. berechnet sind.

0.1401 g Acetylderivat einer zweiten Darstellung beanspruchten nach siebenstündigem Kochen mit 50 ccm Zehntel-Normal-Schwefelsäure zur Neutralisation 67.9 ccm Zehntel-Normal-Kalilauge, entsprechend 76.66 pCt. Essigsäure (berechnet 76.92 pCt.).

Um zu constatiren, dass bei dieser Verseifung auch wirklich Galactose regenerirt wurde, haben wir die neutralisirte Flüssigkeit, welche sich als rechtsdrehend erwies und welche Fehling'sche Lösung beim Erwärmen leicht reducirte, eingeengt und mit salzsaurem Phenylhydrazin erwärmt. Das so gewonnene in langen, gelben Spiessen krystallisirte Osazon zeigte den Schmelzpunkt 190—191° nahezu übereinstimmend mit der Angabe von E. Fischer (193°).

In derselben Weise haben wir jetzt auch die Regenerirung von Dextrose beim Kochen von der neulich von uns beschriebenen Pentacetylverbindung mit Zehntel-Normal-Schwefelsäure nachgewiesen.

Die Pentacetylgalactose verhält sich gegen Lösungsmittel ähnlich wie das entsprechende Derivat des Traubenzuckers. Sie ist in kaltem Alkohol noch schwerer löslich als letzteres. Von Chloroform, Benzol, Eisessig, Essigäther wird sie sehr leicht aufgenommen. In Aether, in heissem Alkohol und in kochendem Wasser ist sie ziemlich leicht löslich, in Schwefelkohlenstoff und Ligroïn löst sie sich auch beim

Erwärmen nur wenig. Die Lösung der Pentacetylgalactose in Chloroform zeigt im Polarisationsapparat Rechtsdrehung.

Bei vorsichtigem Erhitzen lassen sich geringe Mengen fünffach acetylirter Dextrose und Galactose unzersetzt verflüchtigen.

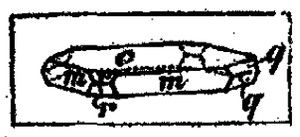
Aus nicht zu concentrirten alkoholischen Lösungen kann man die Pentacetylgalactose sehr leicht in gut ausgebildeten, glänzenden Krystallen erhalten. Hr. Dr. Muthmann hatte die grosse Freundlichkeit dieselben zu messen und theilt uns darüber Folgendes mit:

»Krystallsystem rhombisch.«

$$a : b : c = 0.92764 : 1 : 1.3951.$$

Beobachtete Formen:

$c = (001)\,0P$ vorherrschend, $m = (110)\,\infty P$,
$q = (011)\,\breve{P}\infty$ und $r = (101)\,\bar{P}\infty$.



Pentacetylgalactose.

Die beiden letzten Flächen fehlen zuweilen.

	Berechnet	Gemessen
$m : m = (110) : (\bar{1}10)$	*85° 42′	—
$c : q = (001) : (011)$	54° 22	—
$c : r = (001) : (101)$	56° 27	56° 23′
$m : q = (110) : (011)$	56° 19	56° 26½
$m : r = (110) : (101)$	52° 21	52° 22½

»Farblos, durchsichtig, stark glasglänzend. Die optische Axenebene ist das Makropinakoïd, die spitze Bisectrix die Verticalaxe. Durch die Basis sieht man im Polarisationsinstrument am Rand des Gesichtsfeldes die beiden optischen Axen austreten; der Winkel derselben in Glas im Natriumlicht beträgt 59° 50′. Doppelbrechungsmittel $r > \varrho$«.

Da die Acetylirung der Galactose so glatt erfolgt und so leicht zu messbaren Krystallen des Pentacetylderivates führt, so lässt sich die Darstellung desselben neben den übrigen charakteristischen Merkmalen: der Oxydation zu Schleimsäure, der Bildung der Isonitrosoverbindung, des Hydrazons und Osazons für die Identificirung der Galactose verwerthen.

Geringe Mengen von Pentacetylgalactose entstehen auch bei längerem Kochen von Galactose mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ohne Anwendung von Natriumacetat. Acetylirt man aber unter Zusatz eines Stückchens Chlorzinks, so resultirt ein bisher nicht krystallisirendes Product, welches auch aus der oben beschriebenen krystallisirenden Pentacetylgalactose durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink zu entstehen scheint.

Chemisches Verhalten von fünffach acetylirter Dextrose und Galactose.

Die beiden krystallisirten Pentacetylderivate verhalten sich den verschiedensten chemischen Agentien gegenüber im Wesentlichen gleich. Beide reduciren rasch Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Durch Kochen mit Zehntel-Normal-Schwefelsäure werden sie vollständig verseift unter Regenerirung der ursprünglichen Kohlehydrate. Wasser wirkt selbst bei längerem Kochen kaum ein, beim Erkalten scheiden sich die Acetylverbindungen unverändert wieder aus in Krystallen, welche dasselbe Aussehen und, lufttrocken, denselben Schmelzpunkt besitzen wie die früher aus Alkohol erhaltenen Körper. Beim Schütteln ihrer wässerigen Lösungen mit fuchsinschwefliger Säure bleiben sie farblos — ein Verhalten, welches bekanntlich auch Dextrose und, wie wir uns überzeugten, auch Galactose zeigt.

Trotz mannichfach variirter Versuche gelang es uns nicht die Phenylhydrazone darzustellen, gleichviel, ob wir das Phenylhydrazin in der nöthigen Menge 50procentiger Essigsäure oder das Gemisch von salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf die wässrige Lösung der beiden Pentacetylderivate in der Kälte oder in der Wärme einwirken liessen. Fast immer konnten wir die ganze Menge unveränderter Substanz wieder gewinnen, indem wir das Reactionsproduct mit Aether extrahirten, der ätherischen Lösung das unveränderte Phenylhydrazin durch Schütteln mit stark verdünnter Schwefelsäure entzogen, darauf die mit Soda und schliesslich mit Wasser gewaschene ätherische Lösung zum Verdunsten hinstellten und den Rückstand aus Alkohol umkrystallisirten. So wurden z. B. 0.2 g Pentacetylgalactose bei $1^1/_2$stündigem Erwärmen mit 0.1 g salzsaurem Phenylhydrazin und 0.2 g Natriumacetat in 2 ccm Wasser kaum angegriffen. Dasselbe war der Fall beim Erwärmen einer Mischung von 0.5 g der Acetylverbindung mit 1 g salzsaurem Phenylhydrazin, 1.5 g Natriumacetat und 10 ccm Wasser. Ebenso indifferent verhielt sich die Pentacetyldextrose. Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen mit 1 Mol. freien Phenylhydrazins gehen die beiden Verbindungen wahrscheinlich unter Verseifung in braune schmierige Producte über. Eine Mischung von einer der angewandten Menge der Acetylverbindungen gleichen Quantität salzsauren Hydroxylamins und etwas weniger als der äquivalenten Menge Soda wirkt in wässrig-alkoholischer Lösung bei längerem Stehen verseifend, während ein Theil der Substanz unverändert wiedergewonnen werden konnte. Ebenso wurde beim Erwärmen mit $^1/_2$ Theil Paratoluidin in alkoholischer Lösung theilweise Verseifung beobachtet, während der andere Theil nicht angegriffen worden war.

Phosphorpentachlorid wirkt auf die Lösungen der beiden Acetylderivate in trocknem Chloroform selbst bei längerem Kochen kaum

ein. Denn aus der zuerst mit Wasser, darauf mit Sodalösung und schliesslich wieder mit Wasser geschüttelten und mit Chlorcalcium getrockneten Chloroformlösung konnte fast die ganze Menge unveränderter Substanz wieder gewonnen werden. Ebenso wenig reagirt Brom und Wasser unter ähnlichen Bedingungen, wie sie Kiliani für die Darstellung der Glucon-[1]) und Galactonsäure[2]) angegeben hat, auch dann nicht, als wir, um alles in Lösung zu bringen, das Wasser zum Theil durch Essigsäure ersetzten. Wir liessen beispielsweise 0.4 g von jedem der beiden Pentacetylderivate in 4 ccm 50procentiger Essigsäure und 2 ccm Eisessig gelöst, mit 0.2 g Brom im Stöpselglas 20—24 Stunden stehen. Die Lösungen waren dann noch ebenso gelbroth gefärbt wie vorher; sie wurden mit Wasser verdünnt, mit Natriumbisulfit entfärbt und dann mit Aether extrahirt. Dem mit Wasser gewaschenen ätherischen Auszug wurde etwa gebildete Säure durch Sodalösung entzogen, welche letztere aber ausser Essigsäure keine organische Säure aufgenommen hatte. Dagegen krystallisirte aus dem ätherischen, mit Sodalösung und dann mit Wasser geschüttelten Extract fast die ganze Menge bromfreier unveränderter Substanz wieder aus; nur ein geringer Theil scheint verseift worden zu sein.

Beim Erwärmen mit Kaliumbichromat und Eisessig im Wasserbade werden die beiden Verbindungen allmählich verbrannt — die Acetylgalactose rascher als das Dextrosederivat — unter Entwicklung von Kohlensäure und ohne nachweisbare Bildung einer von der Essigsäure verschiedenen organischen Säure. Ebenso wenig liess sich die Entstehung einer solchen bei Einwirkung von Permanganat constatiren. Bei all' diesen Oxydationsversuchen mit einer unzureichenden Menge Oxydationsmittel scheint ein Theil vollständig zu verbrennen, während ein anderer Theil noch unverändert erhalten bleibt. Permanganatlösung wirkt auf die beiden Acetylderivate in Eisessig in der Kälte nur sehr langsam ein, auf die wässerigen mit Soda versetzten Lösungen allerdings etwas rascher, wahrscheinlich in Folge allmählich eintretender Verseifung.

Aus dem ganzen chemischen Verhalten der fünffach acetylirten Dextrose und Galactose geht also mit grosser Wahrscheinlichkeit hervor, dass dieselben keine Aldehydgruppen enthalten.

Diese Schlussfolgerung könnte man als ein weiteres Argument für die von Tollens[3]) und von Sorokin[4]) befürwortete lactonähnliche Constitution der Dextrose und Galactose verwerthen. Darnach

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1298.

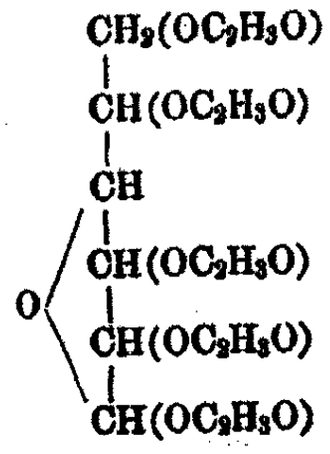
[2]) Diese Berichte XVIII, 1552.

[3]) Tollens, diese Berichte XVI, 921 und in Ladenburg's Handwörterbuch VI, 21.

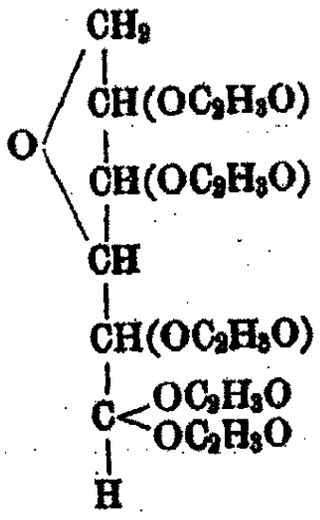
[4]) Sorokin, Journ. für prakt. Chem., N. F. 37, 312.

würden diese Kohlehydrate einen hydrirten Furfuranring enthalten, welcher der Anlagerung von Wasser und von Halogenwasserstoffsäure in ähnlicher Weise widerstreben könnte, wie dies die γ-Lactone thun. Die Structur der Pentacetylderivate würde dann in Formel I ihren Ausdruck finden.

I.



II.



Die Formel I würde auch erklären, warum sich die beiden Acetylderivate, abweichend von ihren Muttersubstanzen, indifferent verhalten sowohl gegen die Phenylhydrazinmischung wie auch gegen Brom und Wasser. Zunächst könnte man wohl annehmen, dass der Eintritt der sauren Gruppen die Festigkeit des Lactonringes noch erhöht hat. Dann aber ist zu beachten, dass eine durch Addition von einem Molekül Wasser bewirkte Ringsprengung bei den Kohlehydraten selbst sofortige Bildung einer Aldehydgruppe zur Folge haben würde, bei ihren Pentacetylderivaten aber erst dann, wenn ausserdem noch ein Molekül Essigsäure abgespalten wird.

Andererseits lässt sich aber auch das Verhalten der beiden Acetylverbindungen auf Grund der Formel II erklären. Darnach würde sich also bei der Acetylirung ein Molekül Essigsäureanhydrid an die Aldehydgruppe der Dextrose und Galactose angelagert haben in ähnlicher Weise, wie dies Geuther[1]) beim Acetaldehyd durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 180° gelungen ist. Dabei müsste man aber, um der empirischen Formel $C_{16}H_{22}O_{11}$ Rechnung zu tragen, noch die weitere Annahme machen, dass beim Acetyliren gleichzeitig noch innere Anhydridbildung zwischen zwei Hydroxylen des betreffenden Zuckermoleküls stattgefunden hat. Denn das Verhalten der beiden Pentacetylderivate gegen Brom und gegen Permanganat macht das Vorhandensein einer Kohlenstoffdoppelbindung in denselben wenig wahrscheinlich. Da ferner die Beständigkeit derselben beim Kochen mit Wasser gegen eine äthylenoxydartige Gruppirung spricht, so würde Formel II oder eine derselben ähnliche die Constitution der

[1]) Geuther, Ann. Chem. Pharm. 106, 249.

Pentacetylverbindungen ausdrücken unter der Voraussetzung, dass Dextrose und Galactose eine Aldehydgruppe enthalten und dass sich an diese letztere ein Molekül Essigsäureanhydrid anlagert. Zwischen diesen beiden Auffassungen läßt sich einstweilen keine sichere Entscheidung treffen. Wir möchten nur darauf aufmerksam machen, dass unter genau gleichen Bedingungen der Acetylirung der Mannit einfach in die Hexacetylverbindung [1]) übergeht, ohne eine innere gleichzeitige Anhydridbildung, wie sie der Traubenzucker nach der zweiten Interpretation erleiden müsste.

Wir haben neulich schon erwähnt, dass die Pentacetyldextrose sich auch durch Kochen von Octacetyldiglycose mit Essigsäureanhydrid und einem Stückchen Chlorzink gewinnen läßt. Die Erwartung, erstere Verbindung unter denselben Bedingungen auch aus der achtfach acetylirten Maltose entstehen zu sehen, hat sich nicht erfüllt. Die nach Herzfeld's [2]) Vorschrift dargestellte Octacetylmaltose, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den constant bleibenden Schmelzpunkt 156—157° zeigte, blieb bei einstündigem Kochen mit 3—4 Theilen Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink unverändert.

Ebenso wie die Ueberführung von Octacetyldiglycose in Pentacetyldextrose unter gleichzeitiger Invertirung erfolgt, so scheint auch bei der Behandlung von Rohrzucker und von Inulin mit Essigsäureanhydrid und etwas Chlorzink die Acetylirung von einer Spaltung in die betreffenden einfachen Glycosen begleitet zu sein. Wir haben uns überzeugt, dass Rohrzucker und Inulin schon durch halb- resp. einprocentige wässrige Chlorzinklösungen beim Erwärmen im Wasserbad rasch invertirt werden. Dagegen liess sich selbst nach achtstündigem Erwärmen von Stärke mit fünfprocentiger Zinkchloridlösung die Bildung einer Fehling'schen Lösung reducirenden Zuckerart noch nicht nachweisen.

---

[1]) Franchimont, diese Berichte XII, 2059.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 220, 215.

418. H. v. Pechmann: Ueber die Reduction des Diacetyls.

[Vorläufige Mittheilung.]

[Aus dem chem. Laboratorium der K. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nach einer jüngst von mir mitgetheilten Beobachtung[1]) über die Reduction des Diacetyls erhält man daraus durch Einwirkung von Schwefelsäure und Zinkstaub in der Kälte zwei Substanzen, eine krystallisirende, das Pinakon des Diacetyls, und eine flüssige, welche damals nicht weiter untersucht wurde. Da in der letzteren möglicher Weise das noch unbekannte, einfachste »Benzoïn« der Fettreihe, der Ketonalkohol $CH_3.CHOH.CO.CH_3$, vorlag, habe ich in Gemeinschaft mit Hrn. F. Dahl die Versuche über die Reduction der fetten Diketone wieder aufgenommen.

Diacetyl liefert, je nach Wahl des Reductionsmittels — alkalische Reductionsmittel sind selbstverständlich ausgeschlossen —, verschiedene Producte. Mit Essigsäure und Zinkstaub in der Kälte erhält man reines Pinakon, durch Kochen mit Zink und Schwefelsäure dagegen ausschliesslich die erwähnte, früher als Nebenproduct auftretende, flüssige Verbindung. Letztere ist, wie ihre Untersuchung ergeben hat, in der That der lang gesuchte Ketonalkohol, welchen ich Dimethylketol nenne.

Als Ketole bezeichnet man zweckmässig diejenigen Verbindungen, welche gleichzeitig Keton und Alkohol sind. Je nachdem die Keton- und die Alkoholgruppe benachbart oder durch ein oder mehrere Kohlenstoffatome getrennt sind, hat man 1.2-Ketole, 1.3-Ketole u. s. w., je nach der Natur der Alkoholgruppe ferner primäre Ketole (z. B. Acetylcarbinol, Benzoylcarbinol), sekundäre (Dimethylketol, Benzoïn) und tertiäre (Diacetonalkohol, Pinakon des Diacetyls) zu unterscheiden. Wenn man diese Nomenklatur durchführt, so empfiehlt es sich, die Bezeichnung »Methylketol« für das von Baeyer dargestellte α-Methylindol — und ich mache diesen Vorschlag im Einverständniss mit dem Entdecker der Verbindung — zu streichen, was um so zulässiger erscheint, als man jetzt, nachdem über die Constitution des Körpers kein Zweifel mehr herrscht, ausschliesslich die letztere Bezeichnung anwenden wird.

Das Dimethylketol ist eine farblose Flüssigkeit, welche bei Luftabschluss unzersetzt destillirt. Sein Siedepunkt liegt bei 141 bis 142°. Es ist mit Wasser mischbar. Als Ketonalkohol reducirt es Fehling'sche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur. Beim Erhitzen mit überschüssigem Phenylhydrazin entsteht das Osazon des Diacetyls.

Die weitere Untersuchung ist im Gang.

[1]) Diese Berichte XXI, 1421.

414. F. Hoppe-Seyler: Ueber die Activirung des Sauerstoffs durch Wasserstoff.

(Eingegangen am 10. August.)

In diesen Berichten XXII, Heft 9, 1496—1514 ist von Herrn M. Traube eine weitere umfangreiche Abhandlung, betitelt: »Zur Lehre von der Autoxydation« veröffentlicht, welche sich scheinbar gegen eine Theorie von mir wendet, in Wirklichkeit die Berechtigung der eigenen Hypothese des Hrn. Traube zu retten sucht, deren Unhaltbarkeit bereits vor 6 Jahren von mir bewiesen ist [1]). Durch mannigfache Versuche, die seitdem noch vermehrt sind, ist von mir bereits viel früher der Nachweis geführt, dass durch Wasserstoff im Entstehungszustande bei Anwesenheit von indifferentem Sauerstoff der atmosphärischen Luft sehr kräftige Oxydationen ausgeführt werden können, dass sonach durch den Wasserstoff, indem er sich selbst oxydirt, der Sauerstoff zu weiteren Oxydationen veranlasst werde. Dies ist keine Theorie, sondern eine nicht wegzuleugnende Thatsache, die auch trotz aller Anstrengungungen des Hrn. Traube der Sache eine andere, seinen Hypothesen günstigere Deutung zu geben, bestehen bleibt.

Ueber die ersten Combinationen der frei werdenden Wasserstoffatome mit den Sauerstoffatomen, welche den definitiven Oxydationen vorausgehen, habe ich keine bestimmte Meinung ausgesprochen, sondern betont, dass man vorläufig verschiedener Ansicht sein könne. Ich habe also eine Theorie des Vorganges gar nicht aufgestellt.

In meiner ersten Arbeit, in der ich meine Versuche geschildert habe, Zeitschr. für physiol. Chemie II, 22, die Hr. Traube sehr gut kennt, habe ich gesagt: »Bei Weitem die interessanteste Reduction, die der active Wasserstoff auszuführen vermag, ist die des freien indifferenten Sauerstoffs unter Bildung von Wasser, sei es nun, dass hierbei —OH oder eine Verbindung HO—O— oder H_2O_+—O— zunächst entsteht. Sie ist die Ursache kräftiger Oxydation, welche der indifferente Sauerstoff nicht auszuführen vermag.

Einige Zeit später hat Hr. Traube als wichtige Entdeckung die Ansicht veröffentlicht, dass die erste Einwirkung des freiwerdenden Wasserstoffs in seiner Anlagerung an den Sauerstoff bestehe und dass die von mir beobachteten Oxydationen durch das gebildete Wasserstoffhyperoxyd bewirkt würden.

Es ist mir wegen der Unklarheit der Aussprüche und Ungenauigkeit der angegebenen Versuche von Hrn. Traube keine angenehme Arbeit gewesen, diese Hypothese und die daran angefügten Specula-

[1]) Diese Berichte XVI, 117 u. 1917.

tionen zurückzuweisen. Durch 2 Entgegnungen [1]) schien jedoch dies Resultat erreicht.

6 Jahre hat Hr. Traube geschwiegen und noch jetzt wird in seiner Abhandlung von 18 bis 19 Seiten, die sich mit meiner sogen. Theorie hauptsächlich beschäftigt, die zweite dieser Arbeiten von mir, welche näheren Aufschluss über seine unrichtigen Ansichten und Versuche gegeben hat, wohl bekämpft aber nicht citirt, während unzählige Citate von Traube's Arbeiten die Abhandlung zieren und sogar die Speculationen, welche Hr. Traube 1858 an die interessanten Entdeckungen Schönbein's angehängt hat, abermals an das Licht gezogen werden.

Die Vorstellungen des Hrn. Traube sind theilweise allmählich etwas besser, theilweise noch weniger begreiflich geworden. Nach ihm ist Wasserstoffhyperoxyd eine Molecularverbindung, obwohl bekanntlich dieser Körper weder aus Molekülen Wasserstoff und Sauerstoff gebildet, noch in diese Moleküle zerlegt werden kann. Der jetzt gewählte Vergleich mit dem Oxyhämoglobin passt also nach keiner Richtung hin. Dann wird auch gesagt [2]), Wasserstoffhyperoxyd sei eine Verbindung eines Sauerstoffmoleküls mit 2 Atomen Wasserstoff. Hierbei bekommt das Sauerstoffatom 3 Valenzen. Wozu diese unmöglichen Speculationen dienen sollen, ist kaum ersichtlich. Es ist gar kein Grund vorhanden, in dem Wasserstoffhyperoxyd etwas Anderes als die Verbindung zweier Hydroxylgruppen zu sehen, und seine Bildung aus Wasserstoff im stat. nasc. und Sauerstoff kann man auffassen als H_2O+-O- oder als $H-O-O+-H$. Beides kommt auf dasselbe hinaus, ich habe beide Fälle als möglich hingestellt; die Traube'sche Hypothese $H-O=O-H$ ist allein unmöglich. Es ist leicht begreiflich, dass bei dem Freiwerden von Wasserstoff aus einer Verbindung bei Gegenwart von Sauerstoff der Fall sich sehr oft ereignen wird, dass, nachdem ein Wasserstoffatom einem Sauerstoffmolekül begegnet ist, auch noch ein zweites Wasserstoffatom hinzugelangt; dann giebt es eben Wasserstoffhyperoxyd; kommt statt dessen Ammoniak, Indigosulfosäure, Benzol, Körper der Methanreihe etc. mit dieser unvollendeten Combination oder mit einem freigewordenen Sauerstoffatom in Berührung (oder vielmehr in ihre Wirkungssphäre), so bildet sich kein Wasserstoffhyperoxyd, sondern ein Oxyd dieser Stoffe. Dies entspricht vollkommen meinen gegebenen Darlegungen.

Mit Vorliebe spricht Hr. Traube wiederholt von der Einwirkung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs bei ihrem Freiwerden durch den elektrolytischen Process. Er hat sogar seine Entdeckung der Bildung von Wasserstoffhyperoxyd bei Anwesenheit von Sauerstoff an der

---

[1]) Diese Berichte XVI, 117 u. 1917.

[2]) Diese Berichte XIX, 1112 u. 1113.

Wasserstoff entwickelnden Elektrode für wichtig genug gehalten, der Berliner Akademie der Wissenschaften darüber Mittheilung zu machen, obwohl sie eine nothwendige Folge der Einwirkung des Wasserstoffs im stat. nasc. ist, die ich im Allgemeinen länget vorher beschrieben hatte. Ich hatte mich damals bereits überzeugt, dass man hierbei auch Indigosulfosäure oxydiren kann, ebenso wie mit Wasserstoff, der aus Palladiumwasserstoff frei wird, oder aus Zink und sehr verdünnter Schwefelsäure. Das Letztere hat Hr. Traube ganz mit Unrecht geleugnet. In dem Umstande, dass der elektrolytische nascirende Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd bildet, glaubt Hr. Traube einen Beweis zu finden, dass dasselbe nicht ein höheres Oxyd des Wasserstoffs als das Wasser sei. Da jedes neu hinzutretende Sauerstoffatom aus dem Wasserstoffhyperoxyd indifferenten Sauerstoff bilden muss, ebenso wie Permanganat oder andere stark oxydirende Substanz, ist das Fehlen des Wasserstoffhyperoxyds hier nicht wunderbar. Auch am anderen Pol wird, wie überhaupt durch Wasserstoff im stat. nasc., manches Molekül Wasserstoffhyperoxyd in dieser Weise zerstört werden.

Der Apparat, welchen Hr. Traube für seine elektrolytischen Versuche benutzt hat und beschreibt, ist unzweckmässig. Füllt man die verdünnte Schwefelsäure in zwei niedrige Gläser, füllt ferner ein kurzes U-förmiges Rohr mit derselben Flüssigkeit und setzt es umgekehrt so in die Gläser, dass einer der Schenkel in je einem Glase steht, unterstützt das U-förmige Rohr, so dass die Flüssigkeiten in dem Rohr und in den Gläsern in guter offener Communication stehen, setzt dann die Elektroden in je eines der Gläser, so ist der einfache Apparat fertig, mit dem die Versuche ohne Thonzelle und andere unangenehme Hülfsmittel sehr gut gelingen. Durch ein an der Biegung des U-förmigen Rohres angeschmolzenes Glasröhrchen mit einem Stück Kautschukrohr und Stopfen oder Quetschhahn ist man bequemer in den Stand gesetzt, die Flüssigkeit hinaufzusaugen. Ich mache durchaus keinen Anspruch auf eine Priorität bezüglich dieses höchst einfachen Apparates, er mag bereits längst bekannt sein, hat mir aber gute Dienste in manchen Untersuchungen geleistet.

In kaum erklärlichem Widerspruch mit seinen sonstigen Angaben und den Erscheinungen bei der Elektrolyse steht der Ausspruch des Hrn. Traube: »Während gerade die sehr stark reducirenden Körper wie nascirender Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd geben, ist umgekehrt eine Verminderung des Reductionsvermögens mancher Metalle der Bildung des Wasserstoffhyperoxdes günstig.« Nicht geringer ist wohl das Erstaunen des Lesers bei der Definition, welche Hr. Traube von dem Entstehungszustande des Wasserstoffs giebt. Er sagt[1]): »unter nascirendem Wasserstoff kann

[1]) Diese Berichte XV, 669 u. 670.

man füglich nur solchen verstehen, der sich bei Abwesenheit reducirbarer Stoffe frei als Gas entwickelt.« Hiernach geschehen also die Reductionen nicht durch Wasserstoff im stat. nasc., oder was soll das sonst bedeuten?

Hr. Traube giebt sich besonders in seiner letzten Abhandlung viel Mühe, die Oxydationen des Wasserstoffs im Entstehungszustande mit Sauerstoff auf eine Uebertragung des Sauerstoffs durch Palladiummetall u. s. w. zurückzuführen. Da man die chemischen Verhältnisse dieser sogenannten Uebertragung nicht kennt, heisst dies so viel als die Sache selbst in ein tiefes Dunkel versinken zu lassen. Diese Bemühungen, für welche mehrere der von mir geschilderten Oxydationen, z. B. die Einwirkung von Natrium, Wasser und Sauerstoff auf Erdöl überhaupt keine Angriffspunkte bieten, stehen in auffälligem Widerspruch mit den Erfahrungen des Hrn. Traube selbst, allerdings in noch viel entschiedenerem Widerspruch mit meinen Versuchsresultaten. Die Sauerstoffübertragung durch reines Palladium- oder Platinblech ist so äusserst langsam und schwach, dass man sie mit der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs gar nicht verwechseln kann.

Es ist Hrn. Traube jetzt endlich gelungen, mit Wasserstoff im stat. nasc. und Sauerstoff Indigosulfosäure zu oxydiren, wie ich es vor langer Zeit beschrieben habe, aber nur beim Freiwerden des Wasserstoffs aus Palladiumwasserstoff, nicht aus Zink und verdünnter Schwefelsäure oder elektrolytischem Wasserstoff. Auch scheint er sich noch nicht überzeugt zu haben, dass die Gegenwart von etwas mehr oder weniger Wasserstoffhyperoxyd auf die Geschwindigkeit der Oxydation gar keinen Einfluss zeigt, dass aber die Quantität des in der Zeiteinheit frei werden Wasserstoffs diese Geschwindigkeit regulirt. Ohne Schwierigkeit kann man bei der Entwicklung des Wasserstoffs stets unterscheiden, 1. dass wenn dieselbe stürmisch ist, Sauerstoff gar nicht mit nascirendem Wasserstoff in Berührung kommt, 2. dass, wenn die Wasserstoffentwicklung ganz aufgehört hat, auch durch Sauerstoff keine Oxydation mehr erfolgt, dass endlich 3. bei mässiger Wasserstoffentwickelung und reichlichem Sauerstoffzutritt die Oxydation am besten vor sich geht. So verhält es sich auch mit der Bildung von salpetriger Säure aus sehr verdünntem Ammoniak. Aber schon ein sehr langsames Freiwerden von Wasserstoff bei reichlichem Sauerstoffzutritt oxydirt das Ammoniak. Palladium mit Wasserstoff nur so weit beladen, dass die Verbindung wochenlang beständig bleibt, hat weder eine reducirende noch bei Anwesenheit von Sauerstoff oxydirende Einwirkung.

Die Bildung von salpetriger Säure aus Ammoniak mit Wasserstoff sowie mit Wasserstoffhyperoxyd ist von mir vor 6 Jahren, wie ich glaube, völlig genügend besprochen. Die jetzt beschriebenen

resultatlosen Versuche von Hrn. Traube in dieser Richtung können mir keine Veranlassung geben, auf diesen Gegenstand zurückzukommen, da meiner Ueberzeugung nach Hr. Traube bei richtiger Anstellung der Versuche die salpetrige Säure erhalten wird.

Bezüglich der von Hrn. Traube geschilderten Versuche über Oxydation des Kohlenoxyds und der Oxalsäure behalte ich mir spätere Mittheilungen vor. Einen irgend wesentlichen Einfluss auf die Deutung der geschilderten Vorgänge kann das specielle Verhalten dieser Stoffe gar nicht haben.

Auf das Entschiedenste muss ich schliesslich gegen die durch nichts gerechtfertigte Behauptung des Hrn. Traube protestiren, dass ich im Sauerstoffmolekül dem einen Sauerstoffatome andere Eigenschaften beigelegt habe als dem andern. Diese Behauptung ist durchaus unzutreffend.

In einer diese Berichte XXII, 1515 folgenden »Berichtigung« betitelten Notiz sucht Hr. Traube den ihm von Hrn. Richarz mit vollem Recht gemachten Vorwurf, dass er unvollkommene Citate bringe, zurückzuweisen. Gleich im Anfange dieser Notiz macht er diesen Fehler abermals. Wiederum citirt er einen Satz aus der Zeitschr. für physiolog. Chem. II, 125, lässt aber im Citat das Wort »gleichfalls« weg. Der Satz »das von Schönbein entdeckte Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd beim Schütteln von Zink- oder Eisenpulver mit Luft und Wasser kann gleichfalls kaum anders erklärt werden, als durch eine Reduction des indifferenten Sauerstoffs«, folgt der Schilderung einer Reihe von Processen kräftiger Oxydation durch Einwirkung von Wassertoff, Metallen, Phosphor auf Sauerstoff. Alle diese Processe sind als Folge der Reduction des indifferenten Sauerstoffs auf Seite 22 charakterisirt. Der betreffende Satz ist oben citirt. Schönbein hat Wasserstoffhyperoxyd nicht als ein Product der Reduction des Sauerstoffs angesehen.

Erst später hat Hr. Traube die Behauptung aufgestellt, der Wasserstoff wirke nicht in der von mir angegebenen Weise, sondern lagere sich zunächst an den Sauerstoff an, gebe dadurch Wasserstoffhyperoxyd, und dies rufe die Oxydationserscheinungen hervor. Dann hat Hr. Traube für das Wasserstoffhyperoxyd die Formel H — O = O — H construirt.

Diese letztere Formel ist das unbestreitbare Eigenthum von Hrn. Traube. Indem er aber behauptet: »Aber Hr. Hoppe-Seyler, wie auch Hr. Richarz, spielen hierbei lediglich mit Worten«, wenn sie sagen, dass »Hoppe-Seyler doch die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction molekularen Sauerstoffs behauptet hat«, begeht Hr. Traube einen Irrthum, über welchen die Durchlesung der Seiten 22 bis 25 in Bd. II der Zeitschr. für physiolog. Chemie jeden Zweifel ausschliesst. Ich hatte sonach ein unzweifel-

haftes Recht zu sagen[1]): »Traube hat sich der, wie ich glaube, zuerst von mir ausgesprochenen Ansicht, dass Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction des indifferenten Sauerstoffs entstehe, angeschlossen.« Eine Priorität kann Hr. Traube nur für seine obige Formel in Anspruch nehmen, die ihm wohl Niemand bestreiten mag.

Strassburg, den 3. August 1889.

---

415. S. Gabriel: Zur Kenntniss des Bromäthylamins.

[Vierte Mittheilung.]

(Eingegangen am 13. August.)

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXI.]

Durch eine Reihe von Untersuchungen[2]) ist nachgewiesen worden, dass bromalkylirte Harnstoffe in bromwasserstoffsaure Salze von Alkylenpseudoharnstoffen übergehen, z. B.:

$$\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2.NH.CO.NH_2\end{matrix} = \begin{matrix}CH_2.O\\|\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!\!C.NH_2, HBr$$

$$\text{resp. } \begin{matrix}CH_2.O\\|\\CH_2.NH\end{matrix}\!\!>\!\!C:NH, HBr.$$

Es handelte sich nunmehr darum, zu prüfen, ob auch andere Abkömmlinge bromirte Amine, welche den Complex

$$\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2.NH.CO-\end{matrix}$$

enthalten, sich unter Ringbildung umlagern würden; so könnten z. B. Säurederivate der bromirten Amine, $\begin{matrix}CH_2Br\\|\\CH_2.NH.COX\end{matrix}$, in μ-substituirte Oxazoline, $\begin{matrix}CH_2.O\\|\\CH_2.N\end{matrix}\!\!>\!\!CX + HBr$, übergehen.

Aus der vorliegenden Abhandlung, welche sich mit Versuchen zur Bereitung des acetylirten und des benzoylirten β-Bromäthylamins beschäftigt, geht nun hervor, dass 1) die Neigung zu einer derartigen

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1924.

[2]) Vergl. diese Berichte XXII, 1139, sowie die demnächst erscheinenden Abhandlungen von Gabriel und von Hirsch.

Umlagerung bei dem Bromäthylbenzamid nicht hervortritt, und dass 2) bei den Versuchen, Bromäthylacetamid zu bereiten, nur sehr geringe Mengen der erwarteten Oxazolinbase entstehen.

I. *Bromäthylamin und Essigsäureanhydrid.*

5 g Bromäthylaminbrombydrat und 1 g trockenes, gepulvertes Natriumacetat werden mit ca. 15 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und etwa 5 Minuten lang gekocht; dann dampft man die von abgeschiedenem Bromnatrium erfüllte Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein, wobei ein Syrup (S) verbleibt. Letzterer wird noch lauwarm mit 100 ccm $^1/_{10}$ normaler Natriumpikratlösung verrührt, wobei er sich meist vorübergehend löst: bald darnach scheiden sich besonders beim Reiben mit einem Glasstab gelbe Krystallblätter ab, deren Menge nur etwa 0.25 g beträgt. Diese Krystalle beginnen gegen 145° zu sintern, schmelzen bei 147—149°[1]) und ergaben bei der Analyse folgende Werthe:

	Berechnet für $C_{10}H_{10}N_4O_8$	Gefunden I.	II.	
C	38.22	38.32	—	pCt.
H	3.19	3.41	—	»
N	17.83	—	18.29	»

Die berechneten Werthe beziehen sich auf das

Pikrat des μ-Methyloxazolins, $\begin{matrix} CH_2 . O \\ | \\ CH_2 . N \end{matrix} \!\!>\!\! C . CH_3 , C_6H_3N_3O_7$.

Andere Salze der Base konnten in Anbetracht der geringen verfügbaren Menge nicht bereitet werden. Die freie Base besitzt einen eigenthümlichen, süsslichen, etwas an Chinolin erinnernden Geruch, den man wahrnehmen kann, wenn man das Pikrat oder den oben erwähnten Syrup (S) mit Alkalilauge übergiesst; aus dem Syrup scheidet sie sich durch starke Kalilauge als Oel ab, welches indess zweifellos schon Zersetzungsproducte enthält; denn dass die Base sehr leicht verändert wird, lehrt folgende Beobachtung.

Löst man das genannte Pikrat in siedendem Wasser, so scheidet es sich beim Erkalten der Lösung nicht mehr unverändert aus, vielmehr schiessen derbe, lange Nadeln an, welche bei 167—169° schmelzen; ihre Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_4O_9$	Gefunden I.	II.	III.	
C	36.14	36.82	36.42	—	pCt.
H	3.61	3.92	3.97	—	»
N	16.87	—	—	17.09	» ,

[1]) Es wurde wiederholt beobachtet, dass die Substanz nach eintägigem Aufbewahren über Schwefelsäure und ebenso durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol ihren Schmelzpunkt auf 157—159° erhöhte.

zeigt also, dass das neue Salz durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem alten entstanden ist, mithin das

Pikrat des Oxäthylacetamids, $\begin{matrix}CH_2.OH\\ CH_2.NH.COCH_3\end{matrix}$, $C_6H_3H_3O_7$,

darstellt. Wie zu erwarten ist, entwickelt dieses Salz beim Uebergiessen mit kaustischen Alkalien nicht mehr den süsslichen Geruch des Methyloxazolins.

Die beiden Pikrate lassen sich auch in der Weise bereiten, dass man eine benzolische Lösung von freiem Bromäthylamin[1]) mit Essigsäureanhydrid versetzt, wobei sie sich stark erwärmt; die Flüssigkeit wird dann auf dem Wasserbade zu einem Syrup eingedampft und nach dem Erkalten mit Natriumpikratlösung vermischt; dabei fällt das Methyloxazolinpikrat sehr bald aus, und die davon abfiltrirte Mutterlauge scheidet beim Stehen über Nacht das pikrinsaure Oxäthylacetamid vom Schmelzpunkt 167—169° in derben, wohlausgebildeten Säulen ab.

II. *Bromäthylamin und Benzoylchlorid.*

Man übergiesst 6 g Bromäthylaminbromhydrat in einem Kolben mit 150 ccm $^1/_5$ normaler, kalter Natronlauge, fügt dann zur Lösung 6 g Benzoylchlorid, schüttelt das Ganze nach dem Verschliessen des Kolbens tüchtig durch und fügt darnach noch 150 ccm derselben Natronlauge hinzu, worauf einige Minuten lang durchgeschüttelt wird. Es bildet sich unter diesen Umständen ein weisses, krystallinisches Pulver (4.5 g), welches man abfiltrirt und durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge von etwa anhaftender Benzoësäure befreit. Durch Umkrystallisiren aus Benzol oder Essigester gereinigt schmilzt der Körper bei 105—106°; er besteht aus

β-Bromäthylbenzamid, $\begin{matrix}CH_2Br\\ CH_2.NH.COC_6H_5\end{matrix}$,

wie ein Blick auf die folgenden Zahlen lehrt:

	Berechnet für $C_9H_{10}NBrO$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	47.37	47.83	—	pCt.
H	4.39	4.69	—	»
N	6.14	—	6.38	»

Wird der Körper mit Wasser erhitzt, so schmilzt er zunächst, geht dann in Lösung, krystallisirt aber selbst nach starkem Einengen der letzteren nicht mehr aus. Nach völligem Abdampfen der Lösung verbleibt ein Syrup, welcher krystallinisch erstarrt und durch Umkrystallisiren aus wenig siedendem, absolutem Alkohol glasglänzende

[1]) Diese Berichte XXII, 1139.

Tafeln vom Schmelzpunkt 142—143° ergiebt. Diese Krystalle sind das

Bromhydrat des Oxäthylbenzamids, $\begin{matrix}CH_2 . OH\\ CH_2 . NHCOC_6H_5\end{matrix}$, HBr.

	Berechnet für $C_9H_{12}NO_2Br$	Gefunden I.	II.	
C	43.90	44.37	—	pCt.
H	4.88	5.12	—	»
Br	32.53	—	32.08	»

Dies Salz ist also durch Aufnahme der Elemente des Wassers aus dem Bromäthylbenzamid, $C_9H_{10}NOBr$, hervorgegangen. Aus dem Bromhydrat scheidet 33 procentige Kalilauge ein Oel, offenbar das freie Oxäthylbenzamid ab, welches nicht mit Aether oder Benzol, dagegen mit Chloroform ausgeschüttelt werden kann; bei dem Versuch, den Chloroformauszug zu destilliren, zerfiel das Oel unter Bräunung und Schäumen.

Das Chloroplatinat des Oxäthylbenzamids, $(C_9H_{11}NO_2)_2H_2PtCl_6$, tritt in ziemlich schwerlöslichen, flachen, gelben Nadeln auf, welche nach dem Trocknen bei 100° enthielten:

Platin: 26.25 pCt.; ber. für $(C_9H_{12}NO_2)_2PtCl_6$: 26.25 pCt.

Das Pikrat des Oxäthylbenzamids fällt als krystallinischer, aus heissem Wasser krystallisirbarer Niederschlag aus, welcher bei etwa 180° zu sintern beginnt und bei 195° schmilzt.

---

416. S. Gabriel: Zur Kenntniss der Aethylenbasen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXII.]

(Eingegangen am 15. August.)

Dass man das Brom im Bromäthylphtalimid $C_8H_4O_2 : N . CH_2 . CH_2Br$ leicht gegen die Gruppen OH und SH auszutauschen vermag, habe ich vor Kurzem [1]) mitgetheilt.

Auch durch einen Aminrest lässt sich das Halogen mit Leichtigkeit ersetzen, wenn man die genannte Bromverbindung mit einem Amin erwärmt: es entsteht in diesem Falle eine Phtalylverbindung, $C_8H_4O_2 . N . C_2H_4 . NHX$, aus welcher durch Behandlung mit einer Mineralsäure ein substituirtes Aethylendiamin $NH_2 . C_2H_4 . NHX$ gewonnen werden kann. Die Versuche sind zunächst mit Anilin und zwar in folgender Weise ausgeführt worden.

[1]) Gabriel, diese Berichte XXI, 571; XXII, 1137.

20 g Bromäthylphtalimid werden in einem Kolben mit 15 g Anilin versetzt und in ein 150° warmes Paraffinbad getaucht; dabei steigt die Temperatur des Gemisches sehr bald bis gegen 180° und erfüllt sich die anfangs klare Flüssigkeit mit Krystallen von Anilinbromhydrat; nach 10 Minuten langem Erhitzen giesst man das zähflüssige Reactionsproduct in kochendes Wasser und befreit es durch Kochen von Anilinsalz. Das ungelöst verbliebene, gelbe Harz wird in etwa 40 ccm kochendem Alkohol gelöst, welcher darnach beim Erkalten zu einem gelben Krystallbrei gesteht. Letzteren saugt man ab und kocht ihn mit 60 ccm Alkohol, wobei eine geringe Menge eines gelben Pulvers (A) zurückbleibt, von welchem weiter unten die Rede sein wird. Aus der alkoholischen Lösung scheiden sich citronengelbe, beiderseitig zugespitzte Nadeln ab, welche bei 99—100° schmelzen; sie bestehen aus

β-Anilidoäthylphtalimid, $C_8H_4O_2 : NCH_2 . CH_2 . NHC_6H_5$.

	Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2O_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	72.18	71.98	—	pCt.
H	5.26	5.61	—	»
N	10.53	—	10.59	»

Die Substanz zeigt basische Eigenschaften; sie löst sich leicht in verdünnter Salzsäure und fällt aus dieser Lösung durch überschüssige Salzsäure in Form ihres Chlorhydrates als weisser Krystallbrei aus. Durch Alkalilauge wird das Anilidoäthylphtalimid erst beim Erwärmen in Lösung übergeführt; versetzt man letztere alsdann mit einer dem angewandten Alkali äquivalenten Menge Salzsäure, so scheidet sich ein zähes Harz ab, welches nach eintägigem Stehen zu einer bröcklichen, krystallinischen Masse erstarrt und zweifellos Anilidoäthylphtalaminsäure $CO_2H . C_6H_4 . CO . NH . C_2H_4 . NHC_6H_5$ darstellt, da sie sich mit Leichtigkeit in Säuren und Basen auflöst; die Säure lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol als farbloses Krystallpulver gewinnen, welches von 100° ab zu sintern beginnt und zwischen 120—130° schmilzt; die Krystalle sind jedoch nicht völlig rein, da sie beim Uebergiessen mit Ammoniak stets etwas Anilidoäthylphtalimid zurücklassen; letzteres hat sich durch Wasserabspaltung während des Umkrystallisirens aus der Säure zurückgebildet, denn durch längeres Kochen mit Alkohol oder mit Wasser wird die Säure allmählich völlig in Anilidoäthylphtalimid zurückverwandelt.

Zur Abspaltung der Phtalylgruppe kocht man 15 g Anilidoäthylphtalimid mit 100 ccm rauchender Salzsäure 3 Stunden lang am Rückflusskühler; nach dem Erkalten wird die bläulichrothe Lösung von der abgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, zu einem Syrup eingeengt und letzterer mit circa 50 ccm absolutem Alkohol kochend gelöst und erkalten gelassen, worauf grünlichweisse Krystallnadeln

(7 g) anschiessen, welche das Chlorhydrat der weiter unten genannten Base $C_8H_{12}N_2 . 2HCl$ (berechnet 33.97, gefunden 33.02 pCt. Chlor) darstellen. Aus dem Salze scheidet sich durch 33procentige Kalilauge ein dickes Oel ab, welches nach dem Trocknen mit festem Kali zwischen 262—264° (uncorr.) destillirt, alsdann farblos ist, sich allmählich gelblich färbt, mit Wasser mischbar ist und demselben eine stark alkalische Reaction ertheilt. Die Substanz besitzt in der Kälte nur schwachen, in der Wärme starken aminartigen Geruch; sie zieht Kohlensäure aus der Luft an unter Bildung eines krystallinischen Carbonates. Die Base ist

Aethylenphenyldiamin, $NH_2 . CH_2 . CH_2 . NHC_6H_5$.

	Berechnet für $C_8H_{12}N_2$	Gefunden I.	II.	
C	70.59	70.33	—	pCt.
H	8.82	8.87	—	»
N	20.59	—	7.90	»

Das primäre Chlorhydrat $C_8H_{12}N_2 . HCl$ ist neutral gegen Methylorange, denn es werden zur Absättigung von:

1.0741 g Base verbraucht 8 ccm, berechnet 7.9 normale Salzsäure.

Das secundäre Chlorhydrat (siehe oben) reagirt sauer.

Das secundäre Bromhydrat $C_8H_{12}N_2 . 2HBr$ schiesst aus Alkohol in langen, flachen, farblosen, oberflächlich schiefergrau gefärbten Nadeln an:

	Berechnet für $C_8H_{14}N_2Br_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	32.21	32.49	—	—	pCt.
H	4.70	5.14	—	—	»
N	9.40	—	9.61	—	»
Br	53.69	—	—	53.97	»

Das Pikrat des Diamins fällt als Emulsion aus, welche beim Reiben krystallinisch wird und aus wenig warmem Eisessig in flachen, gelben Tafeln vom Schmelzpunkt 142—143° krystallisirt.

Das Platinsalz bildet schwerlösliche, flache Nadeln und Tafeln.

Das weiter oben erwähnte gelbe, schwerlösliche Nebenproduct (A) tritt unter den angegebenen Bedingungen nur in kleinen Mengen auf. Um eine grössere Ausbeute zu erzielen, muss man kleinere Mengen Anilin als zuvor mit der gleichen Menge Bromäthylphtalimid zusammenbringen. Nach mannichfaltig abgeänderten Versuchen wurden die folgenden Verhältnisse und Versuchsbedingungen innegehalten.

25 g Bromäthylphtalimid und 9 g Anilin werden zunächst 1 Stunde lang auf 100° erhitzt und dann 1 Stunde lang in einem 180° warmen

Oelbade belassen. Dann erhitzt man den entstandenen braunen Syrup mit etwa 40 ccm Eisessig bis zur völligen Lösung, giesst letztere in etwa 100 ccm siedendes Wasser, kocht ca. 5 Minuten, sammelt die wasserunlösliche, braungelbe, krystallinisch-harzige Masse und kocht sie mit etwa 50 ccm Alkohol so lange, bis der harzige Antheil in Lösung gegangen und ein feines gelbes Pulver verblieben ist. Dieses wird kochend abfiltrirt und aus wenig heissem Eisessig umkrystallisirt, wonach man schwefelgelbe, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 210 bis 211° erhält (ca. 6 g). Der Körper ist schwerlöslich in Alkohol; seine Analyse ergab:

	Ber. für $C_{26}H_{21}N_3O_4$	Gefunden
C	71.07	70.75 pCt.
H	4.78	5.11 »

Die berechneten Zahlen beziehen sich auf die

Diphtalylverbindung des Diäthylenphenyltriamins

$$C_6H_5 . N : (C_2H_4N : C_8H_4O_2)_2,$$

welche nach folgender Gleichung entstanden ist:

$$C_6H_5 . NH_2 + 2BrC_2H_4 . N : C_8H_4O_2 = 2HBr + C_6H_5N(C_2H_4N : C_8H_4O_2)_2.$$

Die Diphtalylverbindung besitzt schwach basische Eigenschaften, insofern sie sich beim Uebergiessen mit concentrirter Chlor- resp. Bromwasserstoffsäure allmählich in ein weisses Salz verwandelt, welches jedoch durch Zusatz von Wasser wieder zerlegt wird. Durch kurzes Erwärmen mit alkoholischer Kalilauge giebt der Diphtalylkörper eine klare Lösung, aus welcher sich Harzklumpen ausscheiden, wenn man die dem angewandten Alkali äquivalente Menge Salzsäure hinzufügt; dies Harz erstarrt nach kurzer Zeit zu einer krystallinisch bröcklichen Masse, welche sich leicht in Ammoniak und Alkalien löst und also zweifellos die durch Aufnahme von 2 Molekülen Wasser entstandene Diphtalaminsäure $C_6H_5 . N : (C_2H_4 . NH . C_6H_4 . CO_2H)_2$ darstellt; erwärmt man diese Säure mit rauchender Salzsäure, so wird sie zunächst gelöst, verwandelt sich aber bei weiterem Kochen der Lösung unter Wasserabspaltung in die bei 211° schmelzende Diphtalylverbindung $C_6H_5N : (C_2H_4N : C_8H_4O_2)_2$ zurück, welche sich aus der siedenden Flüssigkeit in Form ihres farblosen durch Wasser zersetzlichen Chlorhydrates krystallinisch abscheidet.

Um das dem Diphtalylkörper zu Grunde liegende Triamin zu erhalten, kocht man 5 g Diphtalylverbindung mit 20 ccm Bromwasserstoffsäure von der Dichte 1.49 zwei Stunden lang im Oelbade am Rückflusskühler: im Verlauf dieser Zeit verwandelt sich der anfangs entstandene Brei des Bromhydrates in Krystallkrusten von Phtalsäure, welche man nach dem Erkalten und Verdünnen der Flüssigkeit abfiltrirt; das grünlichblau gefärbte Filtrat wird eingeengt,

der verbliebene dunkelblaue Syrup mit wenig kaltem Wasser gelöst, von kleinen Mengen abgeschiedener Phtalsäure abfiltrirt und die Lösung im Scheidetrichter mit festem Kali zerlegt, wobei ein bräunliches Oel an die Oberfläche steigt. Dasselbe destillirt oberhalb 300° als farblose, dickliche Flüssigkeit, welche beim Erwärmen stark aminartig riecht, mit Wasser mischbar ist, demselben alkalische Reaction ertheilt und Kohlensäure aus der Luft unter Bildung krystallinischer Krusten anzieht. Den Analysen zufolge ist die Base das erwartete

Diäthylenphenyltriamin, $C_6H_5N\{^{CH_2 . CH_2 . NH_2}_{CH_2 . CH_2 . NH_2}$

	Berechnet für $C_{10}H_{17}N_3$	Gefunden I.	II.	
C	67.04	67.35	—	pCt.
H	9.50	9.63	—	»
N	23.46	—	22.64	»

Das Brombydrat der Base, $C_{10}H_{17}N_3 . 2HBr$, wurde als hellblaues (in reinem Zustand gewiss farbloses) Krystallpulver erhalten, als man den oben erwähnten blauen Syrup in 96procentigem, heissem Alkohol löste, die Lösung nach dem Erkalten vorsichtig mit Aether versetzte, bis die Blaufärbung unter Bildung eines blauen Niederschlages fast völlig verschwunden war, und alsdann mehr Aether hinzufügte; das nunmehr abgeschiedene Salz enthielt

Brom: 46.90 pCt., ber. für $C_{10}H_{19}N_3Br_2$: 46.93 pCt.

Das Pikrat des Triamins scheidet sich als gelbe Emulsion ab und geht bald in Krystallflocken über, welche aus siedendem Alkohol in langen Nadeln anschiessen; es beginnt von etwa 190° ab zu sintern und schmilzt gegen 200—202° unter Schäumen zusammen.

Unter dem Einflusse höherer Temperaturen zerfällt das Phenyldiäthylentriamin durch Bromwasserstoffsäure (resp. Salzsäure) unter Bildung von Aethylenphenyldiamin, wobei die Reaction offenbar im Sinne der Gleichung:

$$C_6H_5N\{^{C_2H_4 . NH_2}_{C_2H_4 . NH_2} + HBr = C_6H_5NH . C_2H_4NH_2 + BrC_2H_4 . NH_2$$

verläuft: als nämlich 5 g der oben erwähnten Diphtalylverbindung mit 15 ccm Bromwasserstoffsäure, Dichte 1.49, zwei Stunden lang auf ca. 200° erhitzt worden waren, konnte aus der von Phtalsäure abfiltrirten Lösung das oben analysirte Bromhydrat des Aethylenphenyldiamins ($C_6H_5NH . C_2H_4 . NH_2, 2HBr$) isolirt werden, und gab die Mutterlauge des letzteren beim Uebergiessen mit Kalilauge den widrigen Geruch des Bromäthylamins.

417. A. Michaelis: Ueber anorganische Derivate des Phenylhydrazins.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Die mit Sauerstoff verbundenen Reste der Aldehyde und Ketone haben bekanntlich die Eigenschaft sehr leicht an Stelle von zwei Wasserstoffatomen in das Phenylhydrazin einzutreten. Es schien mir nicht uninteressant zu untersuchen, ob diese Eigenschaft allein kohlenstoffhaltigen Resten zukommt, oder ob auch solche, die nur andere Elemente enthalten, hierzu befähigt sind. Bei meinen in dieser Richtung angestellten Versuchen hat sich ergeben, dass besonders leicht das Thionyl, $=SO$, das zweiwerthige Radical des Thionylchlorides, diese Eigenschaft zeigt, während andere Radicale nicht oder doch schwer in das Hydrazin einzuführen sind. Ich habe zunächst die sehr schönen und beständigen Thionylderivate näher untersucht.

Thionylphenylhydrazon, $C_6H_5NH.N{=}SO$.

Thionylchlorid wirkt sehr heftig auf Phenylhydrazin ein, so dass man die Reaction durch starkes Verdünnen mit Aether mässigen muss. Am besten löst man 100 g Phenylhydrazin (3 Mol.) in 500 cbcm wasserfreien Aether und fügt allmählich unter sorgfältiger Kühlung mit Eiswasser und fortwährendem Umschütteln 42 g $SOCl_2$ (1 Mol.) in dem doppelten Volum reinen Aether gelöst hinzu. Unter lebhaftem Zischen scheidet sich dabei salzsaures Phenylhydrazin als weisse, feste Masse so reichlich aus, dass der Kolbeninhalt zuletzt breiförmig erstarrt. Gegen Ende der Reaction nimmt die Masse eine röthliche Farbe an, die jedoch zunächst beim Umschütteln wieder verschwindet, bis beim letzten Zusatz des Thionylchlorides diese Färbung bleibend hervortritt. Man destillirt alsdann den Aether aus dem Wasserbade ab und wäscht den festen, gelbweissen Rückstand mit lauwarmem Wasser so lange aus, bis das Filtrat nur noch wenig durch Silbernitrat getrübt wird. Die etwas weiche auf dem Filter befindliche Masse wird nun einige Mal mit Alkohol gewaschen, zwischen Papier abgepresst und in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten krystallisirt dann sofort das Thionylphenylhydrazon in schön ausgebildeten, gelben Krystallen, die nach nochmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol völlig rein sind. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	46.75	46.76	47.03	—	—	pCt.
H	3.88	3.83	4.10	4.01	3.82[1])	»
N	18.18	18.28	18.47	—	—	»
S	20.78	20.73	20.60	—	—	»

Das Thionylphenylhydrazon bildet dicke, schwefelgelbe Prismen und zeichnet sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Es ist leicht löslich in Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und heissem Alkohol und wird am besten aus letztgenanntem Lösungsmittel umkrystallisirt. Es schmilzt bei 105° und erstarrt beim Erkalten wieder krystallinisch, höher erhitzt zersetzt es sich unter Zischen und lebhafter Gasentwicklung, ist also nicht unzersetzt destillirbar. Dagegen ist die Verbindung leicht und vollständig mit Wasserdämpfen flüssig.

Von verdünnter Salzsäure wird das Thionylphenylhydrazon fast gar nicht und auch von heisser, concentrirter Salzsäure nur sehr allmählich angegriffen. Es ist also viel beständiger als Aethyliden- und Acetonphenylhydrazon, die schon durch verdünnte Salzsäure in ihre Componenten übergeführt werden. Von alkalischen Flüssigkeiten wird es dagegen leicht zersetzt. Uebergiesst man das Thionylphenylhydrazon mit mässig verdünnter Natronlauge, so löst es sich anfangs mit gelber Farbe klar auf; bald aber trübt sich die Flüssigkeit und es scheidet sich unter Entfärbung derselben Phenylhydrazin ab, während die wässrige Lösung schwefligsaures Natrium enthält.

$$C_6H_5NH.N{=}SO + 2NaOH = C_6H_5NH.NH_2 + Na_2SO_3.$$

Diese Reaction verläuft so glatt, dass man vermittelst derselben den Schwefelgehalt leicht quantitativ bestimmen kann. Es wurde dazu eine gewogene Menge Substanz in reiner, vermittelst Natrium erhaltener Natronlauge gelöst, durch Kochen das abgeschiedene Phenylhydrazin mit den Wasserdämpfen verflüchtigt, der Rückstand mit Brom oxydirt und die gebildete Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise bestimmt. Ich fand so 20.6 pCt. Schwefel, während sich 20.78 pCt. berechnen, und durch Erhitzen der Substanz mit Brom und Wasser im zugeschmolzenen Rohr wie oben angegeben 20.73 und 20.60 pCt. erhalten wurden.

Versetzt man eine ätherische Lösung der Verbindung mit einer solchen von Brom (oder von Brom in Schwefelkohlenstoff gelöst), so scheidet sich sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag in grosser Menge aus, der durch Abfiltriren und Waschen mit reinem

---

[1]) Diese Zahlen wurden bei der Stickstoffbestimmung nach der Methode des Hrn. Gerresheim erhalten.

Aether leicht rein erhalten werden kann. Derselbe ergab sich seinem Schmelz- resp. Zersetzungspunkte[1]) von 63.5°, sowie seinen charakteristischen chemischen Eigenschaften nach als Diazobenzolperbromid $C_6H_5N{=}NBr_3$, so dass also sämmtlicher Schwefel leicht abgespalten wird (im Filtrat in Form von Schwefelsäure nachweisbar), während die ganze Configuration des Moleküls keine wesentliche Aenderung erleidet. Um festzustellen, welche Producte bei der Zersetzung der Verbindung durch Erhitzen gebildet werden, wurde eine grössere Menge derselben nach und nach in einem Apparat zersetzt, der das Auffangen der gebildeten flüssigen und gasförmigen Producte gestattete. Die erhaltene Flüssigkeit, die durch nochmalige Destillation zunächst von etwas unverändert übergegangener Substanz befreit werden musste, ergab sich im Wesentlichen als ein Gemisch von wenig Wasser, von Phenylsulfid und Phenyldisulfid. Das viel niedriger siedende Thiophenol war nicht vorhanden. Die Gase bestanden vorwiegend aus Stickstoff und aus etwas Schwefeldioxyd. Danach verläuft die Zersetzung also wahrscheinlich nach der Gleichung:

$$4\,C_6H_5NH.NSO = 2H_2O + SO_2 + 4\,N_2 + (C_6H_5)_2S + (C_6H_5)_2S_2.$$

Das Thionylphenylhydrazon enthält, wie aus der Bildung desselben und aus der Zersetzung durch Alkali hervorgeht, sicher die Thionylgruppe SO. Die Bildung der Verbindung verläuft entsprechend den verbrauchten Mengen von Phenylhydrazin und Thionylchlorid nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5NH.NH_2 + SOCl_2 = 2\,C_6H_5NH.NH_2,HCl + C_6H_5NH.NSO,$$

und durch Zersetzung derselben mit Alkali wird wie oben angegeben unter Regenerirung von Phenylhydrazin der Rest SO als schwefligsaures Salz abgespalten. Es war jedoch fraglich, ob dieser Rest in dem Phenylhydrazin die beiden Amidwasserstoffatome oder nur eines derselben und das Imidwasserstoffatom ersetzt, d. h. ob der Verbindung die Constitution

$$C_6H_5NH{-}NSO \quad \text{oder} \quad C_6H_5N\!\!<\!\!\begin{matrix}NH\\ \diagdown\diagup\\ SO\end{matrix}$$

zukommt.

Letztere Formel schien mir anfangs deswegen wahrscheinlicher zu sein, weil sich das Thionyl als der Rest der symmetrischen schwefligen Säure betrachten lässt, und Säurereste im Phenylhydrazin entweder nur ein Wasserstoffatom der Amidogruppe oder eines derselben und das Imidwasserstoffatom ersetzen (z. B. $C_6H_5NH.NH.C_2H_3O$ und $C_6H_5N(C_2H_3O.NH.C_2H_3O)$. Um dies zu entscheiden, unter-

[1]) Dieser in der Literatur, so viel mir bekannt, nicht angegebene Schmelzpunkt des Diazobenzolperbromides lässt sich leicht und scharf beobachten.

suchte ich die Einwirkung von Thionylchlorid- auf α-Aethylphenylhydrazin, wodurch nur eine, der ersten der obigen Formel entsprechende, Verbindung erhalten werden konnte.

Thionyläthylphenylhydrazon, $C_6H_5NC_2H_5 . N=SO$.

Auch auf das Aethylphenylhydrazin wirkt das Thionylchlorid sehr heftig ein. Man verdünnt daher auch hier die Base mit etwa dem zehnfachen Volum wasserfreien Aethers und lässt die berechnete Menge gleichfalls mit Aether verdünnten Thionylchlorids unter guter Kühlung wie oben angegeben hinzufliessen. Aus der erhaltenen bräunlichen Masse, kann das Hydrazon nicht in derselben Weise wie bei der vorher beschriebenen Verbindung isolirt werden, da dasselbe flüssig ist. Man versetzt deshalb das Reactionsproduct mit Wasser, schüttelt kurze Zeit bis sich das salzsaure Aethylphenylhydrazin gelöst hat, hebt die ätherische Schicht ab und entfernt den Aether durch Destillation aus dem Wasserbade. Das als dunkle Flüssigkeit hinterbleibende Hydrazon wird durch Destillation mit Wasserdämpfen unter Zusatz von etwas verdünnter Schwefelsäure gereinigt, wobei es als rothgelbes Oel langsam aber vollständig überdestillirt. Das Destillat wird mit ganz niedrig siedendem Petroleumäther[1]) ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und der Petroleumäther durch Destillation entfernt. Das zurückbleibende (zuletzt noch im luftverdünnten Raum erwärmte) Oel erwies sich einer Schwefelbestimmung nach als rein.

	Berechnet	Gefunden
S	17.58	17.27 pCt.

Das Thionyläthylphenylhydrazon ist eine in dicker Schicht roth, in dünner gelb aussehende ölige Flüssigkeit, von eigenthümlichem aromatischen Geruch, der an den der Acetonverbindungen secundärer Hydrazone erinnert. Es ist nicht ganz ohne Zersetzung flüchtig, jedoch bei weitem beständiger in der Wärme als das Thionylphenylhydrazon. Mit Wasserdämpfen ist es wie angegeben ganz ohne Zersetzung flüchtig. Von Säuren wird es wie das Thionylphenylhydrazon nur sehr wenig verändert, von Alkalien jedoch glatt in Aethylphenylhydrazin und schwefligsaures Salz gespalten:

$$C_6H_5NC_2H_5NSO + 2NaOH = C_6H_5NC_2H_5 . NH_2 + Na_2SO_3.$$

Das Einwirkungsproduct von Thionylchlorid auf Aethylphenylhydrazin verhält sich also chemisch genau so, wie das von Thionylchlorid auf Phenylhydrazin, so dass beide auch gleiche Constitution haben müssen. Da nun für das Derivat des Aethylphenylhydrazins

[1]) Aethyläther ist dazu nicht so geeignet, weil eine solche Lösung des Hydrazons sich leicht verändert.

nur die Constitutionsformel $C_6H_5NC_2H_5 . N{=}SO$ möglich ist, so muss auch dem des Phenylhydrazins die Formel $C_6H_5NH . NSO$ zukommen [1]).

Die Thatsache, dass sich in das Phenylhydrazin das Thionyl SO [2]) in ähnlicher Weise wie ein Aldehydrest einführen lässt, scheint mir auch für die Natur der schwefligen Säure nicht ohne Wichtigkeit zu sein. Für die (hypothetische) schweflige Säure H_2SO_3 ist bekanntlich die Constitution $H . SO_2 . OH$ so gut wie sicher nachgewiesen. Darnach erscheint dieselbe (wie schon Odling hervorgehoben) als eine Aldehydsäure, die sich zur Schwefelsäure genau so verhält, wie Acetaldehyd zur Essigsäure. Bei der Condensation von Aldehyden mit Phenylhydrazin tritt nun der mit einem Atom Sauerstoff verbundene Rest in das Hydrazin ein; bei der schwefligen Säure würde dies demnach der Rest $H . \underset{\|}{SO} . OH$ sein. Dieser verhält sich nun aber zu dem Thionyl $\underset{\|}{SO}$ genau so, wie sich die hypothetische, schweflige Säure $H . SO_2 . OH$ zu dem Anhydrid SO_2 verhält, oder das Thionyl lässt sich als das Anhydrid eines Aldehydrestes betrachten.

Andererseits ist das Thionyl auch das Radical der symmetrischen schwefligen Säure $SO{<}^{OH}_{OH}$, die ja in Form ihres Aethylesters sicher bekannt ist. Die Thatsache nun, dass sich das Thionyl in die Amidogruppe des Phenylhydrazins wie ein Aldehydrest einführen lässt, entscheidet dafür, dass die Aldehydnatur desselben überwiegt. Andererseits ergiebt sich aus dieser Betrachtung auch umgekehrt, dass die Auffassung der Verbindung $C_6H_5NH . NSO$ als Hydrazon in der Natur der Gruppe SO ihre Berechtigung hat, und dass sich anorganische Verbindungen, die sich ihrer Constitution nach mit den Aldehyden vergleichen lassen, ihren Reactionen nach auch als solche verhalten.

Es erscheint mir unter diesem Gesichtspunkt das Studium der Einwirkung von $SOCl_2$ auf organische Verbindungen (zunächst etwa

---

[1]) Den beschriebenen Hydrazonen entsprechende Selenverbindungen scheinen nicht zu existiren, da selenige Säure von Phenylhydrazin sowohl wie von Aethylphenylhydrazin sofort unter Abscheidung von Selen reducirt wird.

[2]) Die Frage, ob diesem die Constitution $=SO$ oder $-S-O-$ zukommt, lasse ich hier unberücksichtigt, halte jedoch die erstere Formel für die richtigere.

auf Ketone und auf Basen) nicht ohne Interesse zu sein, und ich werde dasselbe daher etwas näher verfolgen. Ebenso gedenke ich auch die Einwirkung anderer organischer Chloride auf Phenylhydrazin untersuchen zu lassen.

Aachen, den 9. August 1889.

---

418. A. Michaelis und C. Claessen: Ueber unsymmetrische secundäre aromatische Hydrazine mit ungesättigten Alkoholradicalen.

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

(Eingegangen am 13. August.)

Emil Fischer und O. Knoevenagel [1]) haben früher gezeigt, dass durch Einwirkung von Allylbromid auf Phenylhydrazin vorwiegend das symmetrische Allylphenylhydrazin entsteht, während durch Einwirkung der Bromide der gesättigten Alkoholradicale auf das Hydrazin vorwiegend unsymmetrische oder α-substituirte Phenylhydrazine gebildet werden. Da nun von Philips und dem Einen von uns [2]) früher nachgewiesen worden ist, dass durch Einwirkung der zuletzt genannten Bromide auf Natriumphenylhydrazin nur die α-Alkylphenylhydrazine entstehen, so schien es uns nicht uninteressant zu sein, die Einwirkung des Allylbromides auf Natriumphenylhydrazin zu untersuchen, wodurch voraussichtlich das α-Allylphenylhydrazin entstehen musste. Das eigenthümliche Verhalten der so gewonnenen Base bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd veranlasste uns, auch die durch Reduction von Allylphenylnitrosamin, $C_6H_5NC_3H_5 . NO$, entstehende Base, die sicher das α-Allylphenylhydrazin darstellen musste, zu untersuchen, sowie unsere Versuche auch auf das Styrylphenylhydrazin, $C_6H_5N(C_3H_4 . C_6H_5)NH_2$ auszudehnen.

1. α-Allylphenylhydrazin.

Zur Darstellung dieser Base haben wir 1. die Reduction von Allylphenylnitrosamin, 2. die Einwirkung von Allylbromid auf Natriumphenylhydrazin und 3. die Einwirkung derselben Substanz auf Phenylhydrazin untersucht.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 194.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 266.

Allylphenylhydrazin aus Allylphenylnitrosamin.

Zur Darstellung des Monoallylanilins, das schon früher von Schiff[1]) kurz beschrieben worden ist, liessen wir 1 Mol. Allylbromid auf 2 Mol. Anilin einwirken, wobei ziemlich glatt bromwasserstoffsaures Anilin und ein Gemisch von Monoallylanilin, Diallylanilin und Anilin entsteht. Das breiförmige Reactionsproduct wurde mit Wasser geschüttelt, das auf der wässerigen Lösung schwimmende Oel abgehoben, getrocknet und destillirt. Die über 200° siedende Fraction verarbeiteten wir nun ohne Weiteres auf Allylphenylnitrosamin nach der Methode von Emil Fischer, indem wir dieselbe in überschüssiger Salzsäure lösten und mit wässerigem Natriumnitrit so lange versetzten, als sich noch ein dunkles Oel abschied. Letzteres wurde alsdann mit Aether ausgeschüttelt, dieser auf dem Wasserbade abdestillirt und das (in reichlicher Menge) zurückbleibende Allylphenylnitrosamin nach der Methode von Emil Fischer[2]) durch Zinkstaub und Essigsäure reducirt. Durch Destillation mit Wasserdämpfen wurde so eine ölige, Fehling's Lösung stark reducirende Base jedoch mit geringer Ausbeute erhalten, die voraussichtlich aus dem gesuchten Hydrazin bestand, jedoch noch nicht ganz constant (im luftverdünnten Raume) siedete, also noch etwas Allylanilin enthalten konnte. Zur Reinigung benutzten wir die Beobachtung, dass die Hydrazinbase, wie alle übrigen bis jetzt untersuchten secundären aromatischen Hydrazine, ein in heissem Benzol lösliches und beim Erkalten daraus schön krystallisirendes salzsaures Salz bildet. Wir lösten dementsprechend die Base in dem mehrfachen Volum Benzol und leiteten so lange trockene Salzsäure unter Kühlung ein, bis diese auch beim Umschütteln nicht mehr aufgenommen wurde. Das Salz scheidet sich hierbei sofort fast quantitativ in weisen feinen Nadeln aus, die, sobald die Flüssigkeit mit Salzsäure gesättigt ist, einen röthlichen Thon annehmen. Zuletzt wurde das Salz mit der Pumpe stark abgesogen, mit trockenem Benzol gewaschen und dann aus viel heissem Benzol umkrystallisirt. Wir erhielten das Salz so in völlig weissen, seideglänzenden, verfilzten Nadeln, die bei 137° schmolzen und sich in Wasser sehr leicht lösten. Die vollständige Analyse desselben zeigte, dass das ganz reine salzsaure Salz des (der Darstellung nach sicher unsymmetrischen) Allylphenylhydrazins vorlag:

	Berechnet	Gefunden
C	58.53	58.07 pCt.
H	7.04	7.30 »
N	15.19	14.90 »
Cl	19.24	19.39 »
	100.00	99.66 pCt.

[1]) Ann. Chem. Pharm., Suppl. 3, 364. Ueber die von uns beobachteten Eigenschaften des reinen Allylanilins werden wir später berichten.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 190, 153.

Die aus diesem Salz abgeschiedene und mit Kali getrocknete Base bildete eine farblose, leicht gelblich werdende ölige Flüssigkeit, welche nur unter vermindertem Druck unzersetzt siedete. Unter einem Druck von 183.5 mm ging sie bei 198° jedoch noch nicht völlig unzersetzt, unter einem Druck von 109.5 mm bei 177° ganz unverändert über. Da wir von der so dargestellten Base keine erheblichen Mengen besassen, studirten wir hauptsächlich deren Reactionen, um die auf andere bequemere Weise dargestellte Base damit vergleichen zu können und dann die Derivate vermittelst dieser genauer zu untersuchen. Die reine Base reducirt Fehling's Lösung in der Kälte nur allmählich, schnell beim Erhitzen und ist in verdünnter Salzsäure leicht und völlig klar löslich. Versetzt man diese Lösung mit einem Tropfen wässerigen Kaliumchromats, so tritt keine Spur der schönen Pyrazolinreaction, d. h. keine fuchsinrothe Färbung ein, was bei der rohen, auf andere Weise dargestellten Base stets der Fall ist. Setzt man ferner zu einem Tropfen der Base wenig concentrirte Salzsäure, so erhält man nach einigen Secunden lange Nadeln des salzsauren Salzes, die sich in mehr concentrirter Salzsäure klar lösen. Sobald die Base auch nur mit sehr geringen Mengen anderer Basen verunreinigt ist, treten die Krystalle nicht auf. Bringt man einige Tropfen der Base auf dem Uhrglas mit wenig Benzaldehyd zusammen, so bildet sich unter lebhafter Erwärmung ein Hydrazon, das nach dem Erkalten beim Reiben mit einem Glasstabe sofort krystallinisch erstarrt (Schmelzpunkt 52°); auch hier wird durch geringfügige Verunreinigungen die Krystallisation des Hydrazons entweder sehr verzögert, oder ganz aufgehoben. Auch mit Essigsäureanhydrid, sowie mit Phenylsenföl werden leicht krystallisirte Derivate erhalten. Setzt man zu der ätherischen Lösung der Base gelbes Quecksilberoxyd, so wird dieses nach kurzer Zeit lebhaft reducirt. Destillirt man von dem Filtrat den Aether ab, so hinterbleibt jedoch kein Tetrazon, wie zu erwarten war, sondern eine gelbe, stechend riechende Flüssigkeit, die mit Wasserdämpfen leicht und unverändert flüchtig ist. Dieselbe wird durch concentrirte Salzsäure unter Abscheidung einer flockigen Substanz ververändert, ist jedoch in sehr verdünnter Salzsäure unzersetzt löslich und diese Lösung giebt, mit einem Tropfen wässrigen Kaliumchromats versetzt, nach einigen Minuten eine intensiv blaue, lange unverändert bleibende Färbung. Die Verbindung gehört vielleicht der Pyrazolreihe an, die Untersuchung derselben ist aber noch nicht so weit fortgeschritten, dass wir Genaueres darüber mittheilen können. Schüttelt man dadegen das α-Allylphenylhydrazin mit einer verdünnten Eisenchloridlösung, so erhält man leicht einen festen, aus Alkohol prächtig krystallisirenden Körper, der bei 86° schmilzt und allen seinen Eigenschaften nach als Allylphenyltetrazon angesprochen werden muss. Er ist unten näher beschrieben.

Damit ist festgestellt, dass das reine α-Allylphenylhydrazin in den meisten Eigenschaften ganz mit den übrigen secundären Hydrazinen übereinstimmt, jedoch in seinem Verhalten gegen Quecksilberoxyd charakteristisch von diesem verschieden ist.

Allylphenylhydrazin aus Natriumphenylhydrazin und Allylbromid.

Die Einwirkung des Allylbromides auf das Natriumphenylhydrazin wurde genau so ausgeführt, wie dies früher beim Aethylphenylhydrazin [1]) angegeben. Die gepulverte Natriumverbindung wurde also unter Benzol mit der berechneten Menge Allylbromid zusammengebracht, nachdem keine Erwärmung mehr wahrnehmbar, am Rückflusskühler gekocht und dann das Bromnatrium durch Zusatz von Wasser in Lösung gebracht. Die abgehobene Benzolschicht wird zweckmässig noch eine Zeit lang erhitzt, wobei sich, wenn auch nur Spuren von Allylbromid unverändert vorhanden sind, Allylphenylazoniumbromid in Blättchen abscheidet, dieses durch Abfiltriren oder Waschen mit Wasser entfernt, die Flüssigkeit mit Kali getrocknet und dann destillirt. Die Allylbase geht unter 140 mm Druck bei 183° über. Die Ausbeute ist sehr befriedigend (namentlich, wenn man mit nicht zu grossen Mengen arbeitet), da z. B. 27 g Allylbromid 29 g Base ergaben. Diese besteht, wie jetzt gezeigt werden soll, aus fast reinem α-Allylphenylhydrazin, neben geringen Mengen Phenylhydrazin (das auch durch Behandeln mit concentrirter Salzsäure entfernt werden kann) und etwas einer anderen Base, wahrscheinlich β-Allylphenylhydrazin. Diese veranlasst, dass eine verdünnte Lösung der Base in Salzsäure sich mit Kaliumbichromat deutlich fuchsinroth färbt, und verhindert oder erschwert die Krystallisation vieler Derivate, die ganz reine Base lässt sich leicht vermittels des oben beschriebenenen salzsauren Salzes, und zwar genau, wie dort angegeben, erhalten, und man kann so auch annähernd den Gehalt der Rohbase an reiner Base feststellen. 10 g der Rohbase ergaben 11.5 g fast ganz weisses salzsaures Salz, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Benzol analysenrein war, während, wenn die 10 g Base ganz rein gewesen wären, 12.5 g Salz hätten erhalten werden müssen. Danach enthält die Rohbase mindestens 92 pCt. reine Base, da immer etwas salzsaures Salz in dem Benzol gelöst bleibt. Das Hydrazin, aus dem umkrystallisirten Salz abgeschieden, ergab sich als völlig rein:

	Berechnet	Gefunden
C	72.9	73.1 pCt.
H	8.0	8.1 »
N	19.1	10.3 »
	100.0	

[1]) Ann. Chem. Pharm. **252**, 270.

und stimmte in Siedepunkt und allen Reactionen mit der durch Reduction von Allylphenylnitrosamin erhaltenen ganz überein. Am sichersten und schnellsten erkennt man die vollkommene Reinheit durch den Nichteintritt der Pyrazolinreaction mit Kaliumbichromat. Die Ausbeute an reiner, destillirter Base beträgt bei sorgfältiger Arbeit etwa 75 pCt. der Rohbase, so dass sich dieselbe nicht schwer in grösserer Menge erhalten lässt.

Destillirt man das Benzol von dem bei der Darstellung des salzsauren Salzes erhaltenen Filtrat ab, so hinterbleibt unter Entweichen von viel Salzsäure ein sehr geringer Rückstand, der aus etwas gelöstem salzsauren Salz der Base und wenig einer Flüssigkeit besteht, die in salzsaurer Lösung die Pyrazolinreaction sehr schön zeigt. Wir kommen weiter unten auf diese Substanz zurück.

Benzylidenallylphenylhydrazon,
$C_6H_5NC_3H_5N = CH.C_6H_5$,

wird am besten vermittelst der ganz reinen Base und der berechneten Menge Benzaldehyd erhalten und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet farblose Nadeln, die bei 52° schmelzen und in Aether und heissem Alkohol leicht, in kaltem Alkohol schwer löslich sind. Auch sehr geringe Mengen von Verunreinigungen der Base erschweren die Krystallisation dieser Verbindung ausserordentlich und verringern die Ausbeute beträchtlich.

	Berechnet	Gefunden
N	11.87	11.80 pCt.

Benzoylallylphenylhydrazin,
$C_6H_5NC_3H_5NH.COC_6H_5$,

wird auch vermittelst der Rohbase aus Natriumphenylhydrazin, durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhalten, krystallisirt aus Alkohol in Nadeln und schmilzt bei 139°.

	Berechnet	Gefunden
N	11.11	10.90 pCt.

Allylphenylsulfosemicarbazid,
$C_6H_5NC_3H_5NH.CS.NHC_6H_5$,

bildet sich sehr leicht unter Erwärmung, wenn man die Base (auch die Rohbase) mit der berechneten Menge Phenylsenföl zusammenbringt. Nach kurzem Erhitzen im Wasserbade zur Vervollständigung der Reaction löst man das erhaltene Product in heissem Alkohol, worauf beim Erkalten der Sulfoharnstoff in sehr feinen verfilzten Nadeln auskrystallisirt. Derselbe schmilzt bei 103° und ergab bei der Analyse mit obiger Formel übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
S	11.2	11.2 pCt.
N	14.7	14.5 »

Allylphenyltetrazon, $\left.\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right\}N{-}N{=}N{-}N\left\{\begin{matrix}C_6H_5\\C_3H_5\end{matrix}\right.$.

Diese Verbindung wird, wie oben angegeben, durch Schütteln der Base mit verdünnter Eisenchloridlösung erhalten. Sobald die auf dieser Lösung schwimmende Base sich in eine feste krystallinische Masse verwandelt hat, wobei sich die wässerige Flüssigkeit intensiv schmutzig roth färbt, schüttelt man mit Aether, verjagt letzteren von der abgehobenen ätherischen Schicht und krystallisirt das zurückbleibende, bald erstarrende Oel aus heissem Alkohol um. Beim Erkalten scheidet sich das Tetrazon sofort in prächtigen Krystallen aus, die bei der Analyse die der Formel entsprechenden Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden
C	72.9	72.6 pCt.
H	8.1	8.3 »
N	18.9	19.2 »

Die Verbindung ist leicht löslich in Aether und heissem Alkohol, schwerer in kaltem, und schmilzt bei 86° unter Zersetzung. Rasch erhitzt, verpufft das Tetrazon schwach, sehr langsam erhitzt, nicht, so dass es dann eine Umwandlung zu erleiden scheint. Es ist in verdünnter kalter Salzsäure unlöslich, wird jedoch beim Erwärmen mit schwach grünlicher Farbe leicht gelöst. Aus dieser Lösung fällt Natronlauge eine weisse feste basische Substanz, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind. Das Tetrazon erleidet also beim Erwärmen mit Salzsäure, wie im Voraus wahrscheinlich, eine Umlagerung.

Durch Quecksilberoxyd wird das *α*-Allylphenylhydrazin, wie oben angeführt, in eine ganz andere flüssige Verbindung übergeführt.

Allylphenylhydrazin aus Phenylhydrazin und Allylbromid.

Durch Wechselwirkung der genannten Substanzen nach den Angaben von E. Fischer und O. Knoevenagel erhielten wir eine Base mit genau den Eigenschaften, die diese Forscher angeben. Um festzustellen, wieviel unsymmetrisches Hydrazin dieselbe enthält, verfuhren wir nach der oben beschriebenen Methode. 10 g Rohbase lieferten 7.5 g salzsaures Salz, das aber nicht so rein war, wie das vermittelst Natriumphenylhydrazins erhaltene und mehrmals umkrystallisirt werden musste, damit die wässerige Lösung mit Kaliumbichromat keine Spur von Rothfärbung mehr zeigte. Die aus dem gereinigten Salz abgeschiedene Base erwies sich in allen Punkten mit dem wie

oben dargestellten α-Allylphenylhydrazin identisch. Die aus Allylbromid und Phenylhydrazin erhaltene Base besteht also etwa zu $^2/_3$ aus dem unsymmetrischen Hydrazin. Die gegentheiligen Angaben von Fischer und Knoevenagel erklären sich daraus, dass diesen Forschern das Verhalten des Quecksilberoxyds gegen das unsymmetrische Allylphenylhydrazin nicht bekannt war.

Aus dem Filtrat von dem salzsauren Allylphenylhydrazin erhält man nach Abdestilliren des Benzols eine nicht unbedeutende Menge einer öligen Substanz, welche die Pyrazolinreaction ausgezeichnet giebt. Durch Behandeln mit reinem Aether von etwas gleichfalls zurückgebliebenem salzsauren Allylphenylhydrazin getrennt, Verdunsten des letzteren und Destillation des Rückstandes mit Wasserdämpfen unter Zusatz von verdünnter Säure, erhält man eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, die sich durch Ausschütteln mit Aether dem wässerigen Destillat leicht entziehen lässt. Dieselbe ist eine schwache Base, deren Lösung in Salzsäure sich mit ganz wenig Kaliumchromat anfangs tiefblau und erst nach einigen Minuten fuchsinroth färbt. Diese Substanz ist wahrscheinlich Tetrahydrophenylpyrazol oder Phenylpyrazin, eine Verbindung, welche, wie schon Emil Fischer vermuthete, aus dem symmetrischen Allylphenylhydrazin unter Einwirkung der Salzsäure durch moleculare Umlagerung entstanden sein kann. Auch über diese Verbindung, von der wir bis jetzt nur sehr geringe Mengen unter Händen hatten, können wir erst nach weiteren Untersuchungen genauere Mittheilung machen.

2. α-Styrylphenylhydrazin,
$C_6H_5N(CH_2 . CH : CH . C_6H_5) . NH_2$.

Das bemerkenswerthe Verhalten des Allylphenylhydrazins veranlasste uns, wie schon oben angeführt, auch die Darstellung eines secundären Phenylhydrazins mit einem anderen ungesättigten Alkoholradical zu versuchen. Wir wählten als solches das verhältnissmässig leicht zugängliche Styryl, das Radical des Zimmtalkohols, das sich vermittelst seines Bromides leicht in das Phenylhydrazin mit Hülfe der Natriumverbindung einführen liess. Das Styrylbromid, $C_6H_5 . C_3H_4Br$, das bis jetzt nicht bekannt war, wird in einem für unsere Zwecke genügenden Zustand der Reinheit durch etwa halbstündiges Kochen von Zimmtalkohol mit destillirter Bromwasserstoffsäure (von 47.8 pCt. Bromwasserstoff) als dunkle, beim Abkühlen nicht erstarrende Flüssigkeit erhalten. Dieselbe ist weder für sich, noch mit Wasserdämpfen unzersetzt flüchtig, muss also direct, wie sie ist, angewandt werden. Eine Brombestimmung ergab ungefähr mit der Theorie übereinstimmende Zahlen (ber. 40.6 pCt., gef. 38.4 pCt. Brom). Die Einwirkung des (mit Chlorcalcium sorgfältig getrockneten) Bromides auf unter Benzol befindliches, fein gepulvertes Natriumphenylhydrazin,

verläuft sehr ruhig und wird zuletzt durch Erwärmen unterstützt. Nach beendeter Umsetzung schüttelt man mit Wasser, hebt die Benzolschicht ab und schüttelt diese mit Salzsäure. Dadurch geht nur wenig der gebildeten Base in die saure Flüssigkeit über, während die Benzolschicht nach einigen Stunden durch Ausscheidung von salzsaurem Styrylphenylhydrazin breiförmig erstarrt. Durch Absaugen des letzteren und Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird es einer Stickstoff- und Chlorbestimmung zufolge ganz rein erhalten.

	Berechnet	Gefunden
N	10.6	10.4 pCt.
Cl	13.7	13.5 »

Das salzsaure Salz ist in Benzol viel leichter löslich, als das des Allylphenylhydrazins und wird aus seiner wässerigen Lösung durch Zusatz von concentrirter Salzsäure fast vollständig wieder abgeschieden. Die freie Base lässt sich aus dem Salz leicht durch Behandeln mit Natronlauge und Ausschütteln mit Aether erhalten. Sie bildet farblose glänzende Krystalle, die in Aether und in Alkohol leicht, in Petroleumäther schwer löslich sind und bei 54° schmelzen. Die Verbindung, welche sich in ihren Reactionen z. B. gegen Benzaldehyd ganz wie ein unsymmetrisches Hydrazin verhält, giebt in ätherischer Lösung, mit Queckeilberoxyd behandelt, ebenfalls kein Tetrazon, sondern eine dicke, nur wenig basische Eigenschaften zeigende Flüssigkeit, die dem Oxydationsproduct des Allylphenylhydrazins durch Queckeilberoxyd ähnlich ist.

Ueber die Natur dieser Oxydationsproducte werden wir in einer weiteren Mittheilung berichten.

Aachen, den 10. August 1889.

---

419. C. Liebermann: Ueber die isomeren Truxillsäuren.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich der Untersuchung der Nebenalkaloïde des Cocaïns habe ich mehrere isomere Säuren von der Formel $(C_9H_8O_2)^n$ kennen gelehrt, welche ich zuerst ihrer äufseren Aehnlichkeit mit den gleichzusammengesetzten (α- und β-) Isatropasäuren wegen als resp. γ-, δ-, ε-Isatropasäure bezeichnet hatte. Bald darauf habe ich diese Säuren als Polymere der Zimmtsäure daran erkannt, dass sie sowie ihre Aether bei der Destillation fast quantitativ in Zimmtsäure resp. deren Aether übergehen, und habe deshalb die sonst leicht missverständlichen

Namen in α-, β-, γ-Truxillsäure abgeändert. Diese Säuren besitzen nun als Polymere der Zimmtsäure ein erhöhtes Interesse, das noch dadurch erheblich vermehrt wurde, dass sich eine glatte Umlagerung der γ-Säure in die α-Säure — durch das beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid entstehende Anhydrid hindurch — beobachten liess. Es erwuchs daher die Aufgabe, nächst dem Polymerisationsexponenten der Säuren, d. i. ihrer Moleculargrösse, Anhaltspunkte zur Beurtheilung ihrer Constitution und womöglich noch weitere Umlagerungsbeziehungen zu ermitteln.

Zur Lösung dieser Fragen liefert das Nachfolgende einige Beiträge.

Versuche zur Bestimmung der Moleculargrösse der Truxillsäuren.

Gleich anfangs hatte ich von einem meiner Schüler versuchen lassen, die Moleculargrösse der α- und β-Truxillsäure nach der Raoult'schen Methode zu bestimmen. Diese Versuche habe ich seinerzeit aus dem Grunde nur ganz beiläufig angedeutet[1]), weil mir die monomoleculare Formel $C_9H_8O_2$, zu der sie geführt hatten, aus Gründen, welche den physikalischen Eigenschaften der Substanz entnommen sind, ganz unwahrscheinlich schien. Auch mit dem Gedanken einer Entpolymerisirung dieser so beständigen Substanzen durch das Lösen in Eisessig bei der Raoult'schen Bestimmung vermochte ich mich nicht zu befreunden, da nämlich eine derartige Entpolymerisirung doch im vorliegenden Falle zu Zimmtsäure resp. Zimmtsäureestern hätte führen müssen, die als solche leicht aus Eisessig zu isoliren gewesen wären, während thatsächlich durch Ausfällen des Eisessigs mit Wasser die ursprünglichen Truxillderivate völlig unverändert zurückerhalten wurden. Man müsste denn auch hier die missliche Annahme machen wollen, dass unter der Entpolymerisirung durch Lösung etwas ganz anderes als unter der gewöhnlichen Entpolymerisirung zu verstehen sei.

Bei Wiederholung der Molecularbestimmungen nach Raoult hat sich indess die Sachlage viel einfacher ergeben, indem ich von den früheren ganz abweichende Resultate erlangt habe, die zur dimolecularen Formel $(C_9H_8O_2)^2 = C_{18}H_{16}O_4$ der Truxillsäuren führen.

Hierbei erwies sich eine Auswahl des Untersuchungsmaterials vor allen Dingen als nothwendig. Die freien Truxillsäuren, sowie die

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2350 mit den Worten: »Den hierbei erhaltenen Zahlen will ich zwar eine endgiltige Bedeutung noch nicht beilegen, sowohl wegen der Neuheit des Raoult'schen Prinzips, als wegen der kleinen Menge Substanz, welche die Schwerlöslichkeit der γ-Isatropasäureäther anzuwenden zwang u. s. w.

Aethyl- und Methyläther der α-Truxill-(γ-Isatropa-)säure mussten nämlich von der Untersuchung ganz ausgeschlossen werden, weil sie in Eisessig (und auch in Phenol) viel zu schwer löslich sind und dadurch zur Anwendung so kleiner Substanzmengen zwingen, dass die Bestimmungen unsicher werden. Ausserdem fällt auch noch die Löslichkeit z. B. der α-Truxillsäureester beim Erstarrungspunkt des Eisessigs plötzlich ab, so dass sich mit dem erstarrenden Eisessig ein grosser Theil der gelösten Substanz abscheidet, wie man dies bei vorsichtigem Aufthauen an der bleibenden Trübung beobachten kann, welche von ausgeschiedener Substanz herrührt.

Wiewohl diese Gründe vielleicht noch nicht ganz zur Aufklärung der früher gefundenen viel zu niedrigen Molecularzahlen ausreichen, so halte ich letztere doch durch die folgenden Bestimmungen für sicher widerlegt. Auch bei den neueren Bestimmungen wurde wieder als Lösungsmittel Eisessig von ungefähr 15.7° C. Schmelzpunkt benutzt, es kamen aber nur solche Substanzen zur Untersuchung, die in kaltem Eisessig reichlich löslich waren und beim Erstarren Nichts ausschieden. Da der Methyl- und Aethyläther der α-Truxillsäure letzterer Bedingung nicht genügten, so habe ich den Amyläther der Säure dargestellt, welcher auch die erwartete leichtere Löslichkeit besass.

α-Truxillsäureamyläther, $C_{18}H_{14}O_4(C_5H_{11})_2$. Zu seiner Darstellung wird α-Truxillsäure in dem 8fachen Gewicht Gährungsamylalkohol gelöst, mit Salzsäuregas gesättigt und 5—6 Stunden im Einschmelzrohr im Wasserbad erhitzt. Durch Schütteln mit Wasser wird alsdann der Amylalkohol fortgenommen, wobei der Aether als ein bald krystallinisch erstarrendes Oel hinterbleibt. Beim Umkrystallisiren aus Aceton erhält man die Verbindung in hübschen zugespitzten Säulchen, welche bei 83° schmelzen. Aus weiter unten entwickelten Gründen schien es angezeigt, den Aether zu verseifen, um festzustellen, dass die α-Truxillsäure während der Esterification keine Umlagerung erlitten habe. Die Verseifung geht recht schwer, erst beim Kochen mit alkoholischem Kali vor sich, sie liefert unveränderte, reine α-Truxillsäure (Schmelzpunkt 276° C.). Eine Umlagerung hat also nicht stattgefunden.

Die Elementaranalyse des α-Truxillsäureamylesters ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{36}O_4$
C	77.03	77.06 pCt.
H	8.57	8.26 »

Die Raoult'sche Bestimmung ergab:

Substanz	Eisessig	Depression	Mol. gef.	Mol. ber.
0.1506	12.281	0.108°	442	432

β-Truxillsäuremethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$. Raoult'sche Bestimmung:

	Substanz	Eisessig	Depression	Mol. gef.	Mol. ber.
I.	0.1795	12.7173	0.196°	302	324
II.	0.1979	12.9837	0.200°	297	324
III.	0.3175	12.4180	0.305°	327	324

γ-Truxillsäuremethylester, $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$:

	Substanz	Eisessig	Depression	Mol. gef.	Mol. ber.
I.	0.1371	13.7249	0.108°	360	324
II.	0.2103	14.5513	0.186°	303	324

Aehnliche Resultate wurden auch bei einigen Versuchen, welche mit Phenol als Lösungsmittel angestellt wurden, erhalten.

Um auch auf chemischem Wege für die Truxillsäuren die verdoppelte Formel der Zimmtsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, als die richtige zu erweisen, wurden verschiedene Versuche angestellt. Derartige Säuren konnten zunächst wegen der Anwesenheit zweier Carboxyle in der verdoppelten Formel ausser den neutralen auch saure Salze bilden. Ein solches zu fassen, gelang zwar nicht, da sich sowohl beim Ansäuern der neutralen truxillsauren Salze mit Mineralsäuren sofort Truxillsäure ausschied, als auch beim Kochen der neutralen Salze mit einem Molekül Truxillsäure diese zwar in der Hitze zum Theil in Lösung ging, beim Erkalten aber vollständig wieder ausfiel.

Dagegen gelang es Hrn. Drory, dem ich die Versuche in dieser Richtung übertragen hatte, bei der Darstellung von Truxillsäureäthylester ein in Alkali lösliches Nebenproduct zu gewinnen, das sich als der saure Ester der γ-Truxillsäure erwies.

γ-Truxillsäthylestersäure, $C_{16}H_{14}{<}^{CO_2H}_{CO_2 . C_2H_5}$.

Dieselbe findet sich in dem aus alkoholischen Lösungen von γ-Truxillsäure durch Einleiten von Salzsäuregas dargestellten rohen γ-Truxillsäureester (siehe Drory, folgende Abhandlung) und wird demselben durch Schütteln mit Sodalösung entzogen. Durch Säurezusatz fällt er aus dieser Lösung als zusammenbackende Masse, die man erst nochmals in Soda löst und wieder fällt, und dann aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Sie bildet bei 171—172° schmelzende, feine, glasglänzende Nadeln, die in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol leicht löslich sind. Durch die Löslichkeit in Benzol unterscheiden sie sich wesentlich von der γ-Truxillsäure.

Die Natur der Verbindung war einerseits durch ihre Löslichkeit in alkalischen Mitteln, andererseits dadurch gegeben, dass sie, mit Kalilauge am absteigenden Kühler gekocht, ein Destillat gab, in dem sich der abgespaltene Alkohol durch die Jodoformprobe nachweisen liess.

Ferner ergab die Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{20}O_4$
C	74.01	74.07 pCt.
H	6.25	6.17 »

γ-Truxillestersäure in verdünntem Kali gelöst scheidet auf Zusatz stärkerer Kalilauge das Kalisalz in schönen Nadeln aus.

Das Ammonsalz, aus der ammoniakalischen Lösung durch freiwilliges Verdunsten des überschüssigen Ammoniaks dargestellt, lässt auf Zusatz von Silbernitrat das Silbersalz als feinflockigen, weissen Niederschlag fallen.

γ-Truxillsäthylestersaures Silber, $C_{16}H_{14}<^{CO_2Ag}_{CO_2C_2H_5}$.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{19}AgO_4$
Ag	25.08	25.06 pCt.

Die Truxillestersäure entsteht bei der obigen Darstellungsweise nur in kleiner Menge. Etwas bessere Ausbeute an derselben (30—40 pCt. der angewandten Truxillsäure) erhält man, wenn man bei der Esterification das Einleiten des Salzsäuregases nur etwa bis zum Maximum der Selbsterhitzung fortsetzt. Allerdings muss dann von etwas unverändert gebliebener γ-Säure getrennt werden.

Ein weiterer Anhalt für die Entscheidung der Frage, ob die Truxillsäuren die verdoppelte Formel $C_{18}H_{16}O_4$ besitzen, wurde durch Untersuchung der Amide zu gewinnen versucht, insofern für die Formel $C_9H_8O_2$ nur je ein neutrales Amid, für die verdoppelte Formel neben diesem noch je eine Amidosäure zulässig erscheint. Während bei Anwendung von Ammoniak indessen nur das neutrale Amid gewonnen wurde, erhielt Hr. Herstein[1]), welchen ich aus demselben Grunde die Piperidide darstellen liess, durchaus zufriedenstellende Resultate. Von allen drei Truxillsäuren gelang es ihm einerseits, durch Einwirkung ihrer resp. Chloride auf Piperidin neutrale in Alkali unlösliche Piperidide, $C_{16}H_{14}(CONC_5H_{10})_2$, und andererseits mittelst der Chloride oder Anhydride in Alkali unlösliche und durch Säuren fällbare Piperididsäuren, $C_{16}H_{14}(CONC_5H_{10})(CO_2H)$ zu gewinnen. Diese Verbindungen, welche sämmtlich leicht in krystallisirtem Zustande darstellbar und durch die Analyse sicher festgestellt sind, zeigen, dass das Molekül der Truxillsäuren zwei Carboxylgruppen hat und daher $C_{18}H_{16}O_4$ oder ein Multiplum davon sein muss.

Umlagerung der Truxillsäuren.

Sehr merkwürdig erschienen die Truxillsäuren mit Rücksicht auf eine von Drory und mir an ihnen beobachtete und bereits früher

[1]) Siehe die zweitfolgende Abhandlung.

mitgetheilte Umlagerung[1]). Die α-Truxillsäure ging nämlich, wenn man sie mit Essigsäureanhydrid auf 210° erhitzte, in das Anhydrid einer γ-Truxillsäure über, welche letztere beim Verseifen des Anhydrids erhalten wurde. Weitere Uebergänge dieser Art haben nun Drory, Herstein und ich aufgefunden. Dabei stellte es sich heraus, dass wohl α- und γ-Truxillsäure vice versa mehrfach in einander überführbar sind, eine gleiche Umlagerung für oder in die β-Säure indessen fehlt. Dagegen lagert sich, wie weiter unten gezeigt wird, β-Säure in der Kalischmelze in ein neues Isomeres, die »δ-Truxillsäure«, um.

Zunächst wurde versucht, nähere Aufklärung bezüglich des Reactionsverlaufs zu gewinnen, welcher bei Entstehung des γ-Truxillsäureanhydrids durch Erhitzen von α-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid auf 210° statt hat. Hierbei konnte möglicherweise erstentstandenes α-Truxillsäureanhydrid sich bei der Reactionstemperatur in das Anhydrid der γ-Säure umlagern. Diese Vermuthung liess sich in der That dadurch beweisen, dass α-Truxillsäureanhydrid, welches aus α-Truxillsäurechlorid und α-truxillsaurem Natron dargestellt war[2]), durch einstündiges Erhitzen auf 200° glatt in das bei 191° schmelzende γ-Truxillsäureanhydrid überging, aus dem sich mit Leichtigkeit die bei 228° schmelzende γ-Säure gewinnen liess. Hiernach war es nicht ausgeschlossen, dass man beim Erhitzen der α-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid auf niederere Temperaturen als 210° direct zum α-Truxillsäureanhydrid würde gelangen können. Letzterer Versuch wurde unter 6stündigem Erwärmen auf 150° ausgeführt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt auf eine grosse Uhrschale gebracht und das Essigsäureanhydrid bei 80—90° verjagt. Der etwas klebrige Rückstand war in der That ein Anhydrid, wie daraus hervorging, dass er sich in kaltem Benzol spielend löste (Unterschied von den in Benzol unlöslichen Truxillsäuren) und von kohlensaurem Alkali nicht aufgenommen wurde. Zum Krystallisiren war die Verbindung zwar zu bringen, wenn man sie aus der Benzollösung mit Ligroïn fällte und diese Behandlung mehrmals unter Beseitigung der öligen Parthieen wiederholte; ein scharfer Schmelzpunkt konnte jedoch nicht erhalten werden. Trotzdem liess sich zeigen, dass das jetzt vorhandene Anhydrid wirklich α-Truxillanhydrid war, da man aus ihm beim Verseifen reine α-Säure (Schmelzpunkt 278°) erhielt. Man kann also aus der α-Truxillsäure nach Belieben je nach der angewandten Temperatur das α- oder γ-Truxillsäureanhydrid gewinnen.

Von den beiden betrachteten Anhydriden ist daher das der γ-Säure gegen Temperaturerhöhungen beständiger. Dies zeigte sich auch bei

---

[1]) Diese Berichte XXII, 126.

[2]) Diese Berichte XXII, 682.

einem zu anderen Zwecken unternommenen Versuch, wobei γ-Anhydrid mit Essigsäureanhydrid, in das etwas Salzsäuregas eingeleitet war, mehrere Stunden auf 200° erhitzt wurde. Das γ-Anhydrid wurde dabei unverändert wiedergewonnen.

Versuche, das β-Truxillsäureanhydrid in der Hitze umzulagern, blieben vergeblich. Bei 250° trat Bräunung und schwache Kohlensäureentwicklung, aber ohne wesentliche Aenderung des Anhydrids, ein, da dieses bei nachherigem Kochen mit Alkali noch reine β-Truxillsäure gab. Bei längerem Erhitzen auf 260—270° aber wurde die Kohlensäureentwicklung und Bräunung beträchtlicher und ausser einem in Alkali unlöslichen Zersetzungsproducte liessen sich grosse Mengen Zimmtsäure[1]) nachweisen. Es trat also bei dieser Temperatur ohne dazwischen wahrnehmbare Umlagerung bereits Entpolymerisation ein.

Die Unbeständigkeit des α-Truxillsäureanhydrids gegen höhere Temperatur wird aber von der α-Säure keineswegs getheilt. α-Säure, über ihren Schmelzpunkt auf 310° ½ Stunde lang erhitzt, blieb unverändert, und ebenso, als ihre eisessigsaure Lösung 4 Stunden lang auf 280° erhitzt wurde. Desgleichen wurde sie nach mehrstündigem Erhitzen auf 260° mit Salzsäure vom spec. Gewicht 1.125 unverändert zurückgewonnen, wobei sie sich in der Hitze theilweise in der Salzsäure gelöst hatte und dann beim Erkalten in schönen langen Nadeln auskrystallisirt war. Während sich nun β-Säure in den beiden letztgenannten Reactionen ebenso unveränderlich wie die α-Säure erwies, zeigte sich ganz wider Erwarten die γ-Säure gegen hohe Temperatur unbeständig, indem sie sich dabei in α-Säure umlagerte. Einen ersten derartigen Fall beobachtete Hr. Drory bei ½stündigem Erhitzen der γ-Säure bis auf 280°. Sie geht dabei ohne Gewichtsverlust in α-Säure über, die an ihren charakteristischen Eigenschaften leicht erkannt werden konnte. Einen zweiten, im Endresultat analogen Fall constatirte ich in Folge einer Beobachtung des Hrn. Herstein, der bei der Zersetzung des γ-Truxillpiperidids, sowie der γ-Truxillpiperididsäure mit Salzsäure auf 250° als Spaltungsproduct statt γ-Truxillsäure α-Truxillsäure erhielt. Als ich in Folge dessen γ-Truxillsäure mit gewöhnlicher reiner Salzsäure 2 Stunden auf 260° erhitzte, zeigte sich erstere gänzlich in α-Säure umgewandelt. Ich habe dann noch festgestellt, dass diese Umlagerung auch schon bei 175° in derselben Zeit vollständig erfolgt, dass aber eine Temperatur von 130° zur Hervorrufung dieser Umlagerung nicht genügt.

---

[1]) Zimmtsäure lässt sich neben Truxillsäuren leicht an ihrer Löslichkeit in siedendem Wasser und an ihrem Verhalten gegen Kaliumpermanganat unterscheiden. Während kalte alkalische Zimmtsäurelösungen Permanganat sofort unter Auftreten von Bittermandelölgeruch entfärben, werden die Truxillsäuren unter diesen Umständen nicht verändert.

Aehnlich verhält sich auch die γ-Truxilläthylestersäure, $C_{16}H_{14}<^{CO_2H}_{CO_2 . C_2H_5}$ (siehe S. 2243). Wenn man diese auf 320° erhitzt, so erstarrt sie nach dem Erkalten zu einer schwach bräunlich gefärbten blasigen Masse. Ein Theil derselben bleibt beim Ausziehen mit kaltem Benzol zurück. Dieser Theil ist in alkalischen Mitteln und in Barytwasser löslich und nichts Anderes als α-Truxillsäure, die durch Mineralsäure gefällt, leicht rein zu erhalten ist. Der in die Benzollösung übergegangene Körper wird durch Ligroïn ausgefällt und erweist sich nach dem Umkrystallisiren als eine in Alkali unlösliche, bei 146° schmelzende, in Nadeln krystallisirende Substanz, welche mit dem früher beschriebenen α-Truxillsäureäthyläther identisch ist. Beim Erhitzen verwandelt sich also die γ-Estersäure in freie α-Truxillsäure und α-Truxillsäureäther.

Aehnlichen Umlagerungsversuchen wurden nun auch die Chloride der α-, β- und γ-Truxillsäure unter Erhitzung auf 200°, also beträchtlich über ihren Schmelzpunkt, unterworfen. Unter diesen Bedingungen erlitt aber keines derselben eine Umlagerung.

Mit Rücksicht auf die bekannten Umlagerungen, welche die Fumar- und Maleïnsäureäther bei ihren verschiedenen Darstellungsmethoden zeigen, habe ich auch die nach den verschiedenen Esterificationsmethoden entstehenden Ester der Truxillsäuren einem vergleichenden Studium unterworfen. Derartige Ester habe ich früher durch Einleiten von Salzsäure in die methyl- oder äthylalkoholische Lösung der einzelnen Truxillsäuren dargestellt und beschrieben. Zum Vergleich wurden sie jetzt aus den Silbersalzen der Truxillsäuren dargestellt und zwar, indem man das Silbersalz der α-Truxillsäure mit Jodäthyl, das der β- und γ-Säure mit Jodmethyl in ätherischer Lösung zusammenbrachte. Um Umlagerungen während der Reaction zu vermeiden, wurde die Letztere und auch das Umkrystallisiren bei gewöhnlicher Temperatur vorgenommen. Die Umsetzung erfolgt bei dem Silbersalz der β-Säure am leichtesten und ist schon nach 2 Stunden beendet; bei dem Salz der α-Säure waren dazu bei gewöhnlicher Temperatur mehrere Tage erforderlich. Die Trennung der Säureester vom gebildeten Jodsilber geschah mittels kalten Aethers, obwohl von diesem Lösungsmittel wegen der relativen Schwerlöslichkeit der Säureester grosse Mengen erforderlich waren; die ätherische Lösung wurde der freiwilligen Verdunstung überlassen. Die so erhaltenen Säureester waren in allen Fällen mit den früher auf anderem Wege dargestellten identisch. Dasselbe Resultat wurde erhalten, als man die ätherische Lösung der Jodalkyle mit den Silbersalzen bei Wasserbadhitze in Reaction brachte.

Auch die Säureesterbildung aus Säurechloriden und Natriumalkoholaten führte zu mit den früheren identischen Estern. Zur Aus-

führung der Reaction wurde α-Truxillsäurechlorid mit der berechneten Menge Natriummethylalkoholat in Methylalkohol zusammengebracht. Die Reaction, welche unter Wärmeentwicklung verläuft, wurde durch äussere Kühlung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Sogleich scheidet sich der schwerlösliche α-Truxillsäureäther mit den früher an ihm beobachteten Eigenschaften aus. β-Truxillsäurechlorid gab in derselben Weise den bekannten β-Truxillsäuremethyläther [1]). Von

[1]) Diesen Ester erhält man durch langsames Verdunsten seiner ätherischen Lösung in sehr schönen, wasserklaren, grossen Krystallen, welche Hr. Dr. Fock zu messen die Güte hatte. Derselbe macht darüber die folgenden Angaben:

β-Truxillsäuremethyläther.

System: monosymmetrisch.

$a : b : c = 0.8263 : 1 : 2.0191.$

$\beta = 89^0\ 22'$

Beobachtete Formen:

$c = \{001\}$ 0P, $p = \{\bar{1}11\} - P$, $o = \{\bar{1}\bar{1}1\} + P$, $q = \{012\}$ $^1/_2\breve{P}\infty$,

$s = \{101\} - \breve{P}\infty$, $v = \{\bar{1}21\} + 2\breve{P}2$ und $x = \{123\} + {}^2/_3\breve{P}2$.

Die farblosen, glänzenden Krystalle sind bis zu 5 mm gross und meist tafelförmig nach der Basis. Als Randflächen herrschen regelmässig vor die Pyramiden o und p. Das Hemidoma s, das Klinodoma q wie die Pyramiden v und x treten meist nur in untergeordneter Ausdehnung auf, bezw. fehlen gänzlich.

	Beobachtet	Berechnet
$c : p = (001) : (\bar{1}11)$	$= 72^0\ 3'$	—
$c : o = (001) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 72^0\ 58'$	—
$p : p = (111) : (1\bar{1}\bar{1}1)$	$= 74^0\ 40'$	—
$s : c = (101) : (001)$	$= 67^0\ 20'$	$67^0\ 12'$
$o : o = (\bar{1}11) : (\bar{1}\bar{1}1)$	$= 75^0\ 5'$	$75^0\ 2'$
$o : p = (\bar{1}11) : (111)$	$= 94^0\ 50'$	$94^0\ 38'$
$c : q = (001) : (012)$	$= 45^0\ 16'$	$45^0\ 16'$
$s : o = (101) : (11\bar{1})$	$= 55^0\ 21'$	$55^0\ 33'$
$s : q = (101) : (012)$	$= 74^0\ 4'$	$74^0\ 10'$
$q : p = (012) : (\bar{1}11)$	$= 49^0\ 47'$	$49^0\ 39'$
$q : p = (012) : (\bar{1}1\bar{1})$	$= 77^0\ 47'$	$77^0\ 40'$
$q : o = (012) : (\bar{1}11)$	$= 50^0\ 20'$	$50^0\ 16'$
$q : o = (012) : (11\bar{1})$	$= 77^0\ 3'$	$76^0\ 56'$
$v : c = \bar{1}21) : (001)$	$= 78^0\ 26'$	$78^0\ 21'$
$v : o = (\bar{1}21) : (111)$	$= 19^0\ 27'$	$19^0\ 25'$
$v : q = (\bar{1}21) : (012)$	$= 42^0\ 32'$	$42^0\ 29'$
$q = (\bar{1}21) : (01\bar{2})$	$= 63^0\ 13'$	$63^0\ 29'$

der γ-Truxillsäure wurde statt des Chlorids das Anhydrid zur Reaction gewählt. Die Reaction des Anhydrides mit Methylalkohol geht nicht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, sondern bedarf der Unterstützung durch die Wärme. Die Reaction wurde bei 160° ausgeführt. Neben γ-Truxillsäureäther entsteht freie γ-Truxillsäure, offenbar nach der Gleichung:

$$2C_{18}H_{14}O_3 + 2CH_4O = C_{16}H_{14}.(CO_2CH_3)_2 + C_{16}H_{14}(CO_2H)_2.$$

Beide Verbindungen lassen sich leicht durch ihr verschiedenes Verhalten gegen Alkali trennen. Der γ-Truxillsäuremethyläther war mit dem bereits bekannten identisch.

Die sämmtlichen Aetherbildungsmethoden führen also für jede einzelne Säure zu einem und demselben Ester.

δ-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$. Durch Kali werden die Truxillsäuren erst bei sehr hohen Temperaturen angegriffen. α-Truxillsäure liefert dabei unter Wasserstoffentwicklung hauptsächlich Benzoësäure und Essigsäure; eine kleine Menge einer bisweilen gleichzeitig entstehenden anderen Säure konnte bisher nicht in zweifellos reinem Zustande erhalten und daher nicht analysirt werden. Bernsteinsäure war in der Schmelze nicht aufzufinden. Die Zerlegung der α-Truxillsäure verläuft daher wohl nach der Gleichung:

$$C_{18}H_{16}O_4 + 4KOH = 2C_7H_5KO_2 + 2C_2H_3KO_2 + 2H_2.$$

	Beobachtet	Berechnet
$v : s = (\bar{1}21) : (\bar{1}0\bar{1}) =$	67° 13′	67° 6′
$v : p = (\bar{1}21) : (\bar{1}1\bar{1}) =$	35° 13′	35° 1′
$v : p = (\bar{1}21) : (111) =$	78° 28′	78° 21′
$x : c = (123) : (001) =$	57° 6′	57° 20′
$x : x = (123) : (1\bar{2}3) =$	91° 57′	92° 8′
$\dot{x} : s = (123) : (101) =$	52° 20′	52° 20′
$x : q = (123) : (012) =$	26° 57′	26° 56′
$x : q = (123) : (01\bar{2}) =$	82° 33′	82° 36′
$x : p = (123) : (111) =$	22° 50′	22° 43′
$x : p = (123) : (1\bar{1}1) =$	87° 25′	87° 9′
$x : o = (123) : (11\bar{1}) =$	53° 11′	53° 2′
$x : o = (123) : (\bar{1}11) =$	73° 56′	73° 59′

Spaltbar vollkommen nach der Basis c.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe ca. 45° geneigt gegen die Normale zu dieser Fläche im spitzen Winkel β aus, während die zweite Axe ganz am Rande des Gesichtsfeldes bemerkbar wird.

Interessantere Resultate ergab die β-Säure. Beim Schmelzen derselben mit dem 4—5fachen Gewicht Kali wird so lange erhitzt, bis die braungewordene Masse ruhig fliesst. Die Schmelze in Wasser gelöst und mit Salzsäure übersättigt, trübt sich milchig und scheidet nach einiger Zeit eine reichliche Menge einer harzigen Säure ab. Diese, welche das neue Umwandlungsproduct darstellt, wird aus siedendem Wasser, in dem sie allerdings durchaus nicht gerade leichtlöslich ist, umkrystallisirt. Sie scheidet sich beim Erkalten in sehr schönen, glänzenden, langen Nadeln fast vollständig wieder aus. Durch nochmalige Krystallisation aus Wasser wird sie vollständig rein. Sie schmilzt bei 174°. In Benzol ist sie, ähnlich, wie die übrigen Truxillsäuren, sehr schwer, in Alkohol sehr leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{16}O_3$
C	73.12	72.97 pCt.
H	5.54	5.40 »

Diese Säure, welche bei der Kalischmelze der β-Truxillsäure in reichlicher Menge entsteht, besitzt daher die gleiche Formel und mag als δ-Truxillsäure bezeichnet werden. Von der α- und β-Säure unterscheidet sie sich schon durch ihre Löslichkeit in siedendem Wasser, von sämmtlichen Truxillsäuren durch ihren niedrigen, übrigens völlig constanten Schmelzpunkt. Zum weiteren Vergleich wurde auch von dieser Säure der Methylester durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Säure dargestellt. Beim Verdunsten der methylalkoholischen Lösung über Kalk im Luftpumpenexsiccator scheidet sich der Aether zuerst ölig aus, erstarrt aber bald und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Methylalkohol in schönen glasglänzenden Nadeln erhalten, die bei 77° schmelzen. In Alkohol, Benzol und Ligroïn ist derselbe leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$
C	74.14	74.07 pCt.
H	6.23	6.13 »

Die aus diesem Aether durch Verseifen mit alkoholischem Kali regenerirte Säure erwies sich unverändert, sowohl dem Schmelzpunkt 174°, als den übrigen Eigenschaften nach.

δ-Truxillsäure, in Ammoniak gelöst, verhält sich gegen Chlorcalciumlösung eigenthümlich. Aus concentrirten Lösungen fällt das Kalksalz sofort als weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Wendet man aber etwas verdünntere Lösungen an, so bleiben dieselben nach dem Zusatz der Chlorcalciumlösung vollkommen klar; erst, je nach der Concentration nach längerer oder kürzerer Zeit, krystallisirt das Kalksalz allmählich in hübschen, rosettenförmigen Nadeln aus. Das einmal auskrystallisirte Kalksalz ist dann selbst beim Kochen nicht mehr löslich. Das Kalksalz wird erst bei 160° wasserfrei; so getrocknet ergab dasselbe:

Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4(Ca)$
Ca 11.62	11.95 pCt.

Die daraus freigemachte Säure schmilzt unverändert bei 174°.

Aehnlich eigenthümlich verhält sich δ-Truxillsäure gegen Barytwasser. Sie ist in demselben in der Kälte vollständig löslich, bisweilen scheidet sich aber das Baryumsalz nach kurzer Zeit plötzlich ab. Meist erfordert die Abscheidung längere Zeit, Stunden bis Tage, wobei dann das Baryumsalz in schönen, wasserklaren Prismen an den Gefässwandungen auskrystallisirt. Zuletzt ist sämmtliche Säure aus der Lösung verschwunden. Das ausgeschiedene Baryumsalz ist nun selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Durch alle diese Eigenschaften unterscheidet sich die δ-Säure scharf von der β-Säure, aus der sie entstanden ist.

Die Molecularbestimmung nach Raoult führte auch für den δ-Truxillsäuremethylester zu der Formel $C_{18}H_{14}O_4(CH_3)_2$.

Substanz	Eisessig	Depress.	Mol. gef.	Mol. ber.
0.1958 g	11.4465 g	0.198°	336	324

δ-Truxillsäure wird, wie die übrigen Truxillsäuren, von Kaliumpermanganat in der Kälte nicht alsbald angegriffen. Bei der Destillation geht die Säure offenbar in Zimmtsäure über, da das Destillat, in Soda gelöst, mit Kaliumpermanganat in der Kälte sofort Bittermandelölgeruch giebt.

In den beschriebenen 4 Truxillsäuren (α bis δ) liegen bereits ebenso viele polymere, anscheinend dimoleculare Zimmtsäuren vor; es scheint aber deren noch mehr zu geben. Wenigstens habe ich in den gesammelten Spaltsäuren der Coca-Nebenalkaloïde, welche jetzt auch grosse Mengen Zimmtsäure [1]) enthielten, eine weitere, offenbar dieser Gruppe zugehörige Säure gefunden, die aber leider noch nicht genügend einheitlich erscheint, um sie umfassenderen Versuchen zu unterwerfen. Ausser diesen Polymeren ist ferner noch ein polymerer Zimmtsäureäthylester bekannt, welcher bereits von Erlenmeyer [2]) als solcher erkannt und, allerdings sehr kurz, beschrieben worden ist. Dieser Ester bildet sich beim längeren Aufbewahren von Zimmtsäureäther und ist dann die Ursache des Irisirens dieser Flüssigkeit; er

---

[1]) Ich habe so wohl 1 k Zimmtsäure gewonnen; sehr wahrscheinlich enthalten daher Cocablätter gewisser Provenienzen Cinnamylcocaïn in reichlicherer Menge. — P. S. Während der Correctur dieser Zeilen theilt mir Herr Dr. F. Giesel in Braunschweig, unter Uebersendung eines schönen Specimens Cinnamylcocaïns privatim mit, dass es ihm jetzt auch gelungen ist, das von mir gelegentlich seiner synthetischen Darstellung unter den Nebenalkaloïden des Cocaïns bereits (diese Berichte XXI, 3376) vorausgesagte Cinnamylcocaïn in ganz reinem Zustande und in nicht unbeträchtlicher Menge aus Cocablättern direct zu isoliren.

[2]) Diese Berichte XI, 150.

bildet eine durchsichtige Gallerte, die, nachdem man den Zimmtsäureäther durch Alkohol oder andere Lösungsmittel entfernt hat, als unlösliche, kreideartige, amorphe, unschmelzbare Masse zurückbleibt.

Erlenmeyer giebt nur noch an, dass er den Aether weder durch Kali noch durch Säure zu verseifen vermochte, und dass derselbe bei der trockenen Destillation sich zersetzt. Zur Feststellung seiner Zusammensetzung habe ich den Aether analysirt.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5.CH=CH.CO_2C_9H_8)^x$
C	74.51	75.00 pCt.
H	6.89	6.82 »

Von den Truxillsäureäthern unterscheidet sich der Polyzimmtsäureäther schon durch seine Unschmelzbarkeit und Unlöslichkeit in allen Reagentien. Eine Molecularbestimmung war dieses Verhaltens wegen unmöglich, wahrscheinlich umfasst aber das Molekül mehr als zwei Zimmtsäuremoleküle.

Bei der trockenen Destillation, die erst weit über 300° beginnt, geht auch dieser polymere Aether ziemlich glatt in Zimmtsäureäther über.

Da mir daran lag, die diesem Aether zu Grunde liegende, bisher unbekannte Säure kennen zu lernen, versuchte ich behufs Beschaffung von Untersuchungsmaterial, Wege zur willkürlichen Polymerisation des Zimmtsäureäthers zu finden; doch bin ich darin wenig glücklich gewesen. Belichtung allein bewirkt die Polymerisation nicht, vielleicht wirkt sie überhaupt nicht; ebensowenig wirksam ist ein Erhitzen des Zimmtsäureäthers auf 200° oder 250°, mit oder ohne Styrol- oder Polystyrolzusatz, oder anhaltendes Sieden des Zimmtsäureäthers am aufsteigenden Kühler. Auf Dr. Bannow's Rath setzte ich Zimmtsäureester mit etwas Salzsäuregas oder Alkohol oder beiden vermischt dem Licht aus; am besten fand ich es schliesslich, die Mischung von Alkohol, Zimmtsäure und Salzsäuregas, wie man sie zur Darstellung von Zimmtsäureester benutzt, zu exponiren. In den letzteren Fällen bildete sich Polyzimmtsäureester, aber in für eine ausführliche Untersuchung viel zu kleinen Mengen.

Einige Gramm dieser werthvollen Substanz erhielt ich schliesslich durch die Güte der Herren Dr. Caro und Dr. Knietsch von der Badischen Anilinfabrik, welche sie aus ihren Zimmtsäureäthervorräthen sammelten. Hr. Knietsch theilte mir zugleich mit, dass die Polymerisation nur bei destillirtem Zimmtsäureäther und im Gefäss von unten nach oben fortschreitend eintrete, und zwar so langsam, dass etwa 1—2 pCt. des Aethers pro Jahr umgewandelt werden; ein $3\frac{1}{2}$ Jahre lang aufbewahrter Zimmtsäureäthyläther ergab ihm einen Gehalt von 7 pCt. an Polyproduct, und war ganz gallertartig erstarrt.

Auch die Zerlegung des Polyzimmtsäureesters bereitet grosse Schwierigkeiten. Mit alkoholischem Kali auf 140° und selbst 180°

erhitzt, blieb die Zerlegung ganz unvollständig, bei 200° war sie zwar vollständiger, ein Theil der freigewordenen Säure erwies sich aber als bereits entpolymerisirt und war an ihren Eigenschaften leicht als Zimmtsäure zu erkennen. Durch Erhitzen des Polyzimmtsäureesters mit Salzsäure (spec. Gewicht 1.125) auf 200—220° während 12 bis 14 Stunden gelang die Zerlegung etwas besser. Beim Oeffnen des Rohres entwich Chloräthyl. Die abfiltrirte Substanz löste sich grösstentheils in verdünntem Alkali zu einer seifenartigen, auch im verdünntesten Zustande kaum filtrirbaren Lösung. Die Säure scheidet sich aus letzterer beim Ansäuern in schleimigen Flocken aus, welche zu einer hornartigen Masse zusammentrocknen und in allen Lösungsmitteln, nach dem Eintrocknen auch in Alkalien unlöslich sind. Zu einer eingehenderen Untersuchung konnten diese Eigenschaften nicht einladen.

Von den Truxillsäuren ist diese Säure aber jedenfalls ganz verschieden.

Isomerie der Truxillsäuren.

Die Möglichkeit zahlreicher isomerer Truxill-(Dizimmt-)säuren lässt sich durch sterische Formeln leicht erklären, wie solche auch Hr. Drory in seiner Dissertation[1]) zusammengestellt hat. Vielleicht wird man auch später auf solche Formeln zurückgreifen müssen, vor der Hand aber lassen sich auch eine Anzahl structur-isomerer Formeln aufstellen und zur Erklärung der Isomeriefälle heranziehen. Denkt man sich nämlich die —CH=CH— Seitenkette zweier Zimmtsäuremoleküle mit Hülfe ihrer überschüssigen Bindung die Polymerisation zu Dizimmtsäuren hervorrufend, so würde ein Tetramethylenring entstehen, in welchem die vorhandenen Phenyl- und Carboxylgruppen relativ verschiedene Stellungen einnehmen könnten.

I. $\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH-CO_2H \\ | \quad\quad | \\ C_6H_5-CH-CH-CO_2H \end{matrix}$ II. $\begin{matrix} C_6H_5-CH-CH-CO_2H \\ | \quad\quad | \\ CO_2H-CH-CH-C_6H_5 \end{matrix}$[2])

Diese Formeln würden den sehr schwer oxydabeln, Brom nicht addirenden Truxillsäuren sehr gut entsprechen; ferner wären aber auch noch folgende Formeln denkbar:

III. $\begin{matrix} C_6H_5-CH=C-CO_2H \\ | \\ C_6H_5-CH_2-CH-CO_2H \end{matrix}$ IV. $\begin{matrix} C_6H_5-C=CH-CO_2H \\ | \\ C_6H_5-CH-CH_2-CO_2H \end{matrix}$

und

V. $\begin{matrix} C_6H_5-CH=C-CO_2H \\ | \\ CO_2H-CH_2-CH-C_6H_5 \end{matrix}$ VI. $\begin{matrix} C_6H_5-C=CH-CO_2H \\ | \\ CO_2H-CH-CH_2-C_6H_5 \end{matrix}$

---

[1]) Berlin 1889.

[2]) Bei der sterischen Darstellung ergiebt jede der Formeln I und II eine grössere Anzahl Möglichkeiten.

Die letzteren Formeln haben allerdings eine gewisse Schwierigkeit in dem Vorhandensein einer doppelten Bindung, die sich bisher in den untersuchten Säuren nicht genügend hat nachweisen lassen.

Eine derartige Auffassung gestattet nun, weitere Anhaltspunkte zur Aufklärung der Constitution dieser Verbindungen aufzusuchen.

Zunächst habe ich in diesem Sinne die Oxydation zu benutzen versucht. Durch Kaliumpermanganat werden die Truxillsäuren in der Kälte kaum, wohl aber bei längerem Erwärmen ihrer alkalischen Lösungen auf dem kochenden Wasserbade allmählich angegriffen. Die β-Säure zerfällt dabei weit leichter als die übrigen Truxillsäuren. Als einziges Reactionsproduct der letzteren findet man neben noch unangegriffener Säure Benzoësäure und Kohlensäure. Dagegen schied die Lösung der β-Säure schon während der Oxydation gelblich weisse, mit Wasserdampf etwas flüchtige Nadeln aus. Da diese durch fortgesetzte Oxydation selbst weiter angegriffen wurden, so wurde bei der Oxydation in der Weise verfahren, dass zu 10 g β-Truxillsäure, welche in einem Ueberschuss von Soda gelöst war, je 5 g krystallisirtes Kaliumpermanganat als 5procentige Lösung allmählich hinzugefügt und bis zur Entfärbung im siedenden Wasserbade erhitzt wurde. Dann wurde die neugebildete Substanz mit sammt dem Braunstein abfiltrirt, zum Filtrat eine neue gleich grosse Menge Kaliumpermanganatlösung gegeben, nach deren Entfärbung wieder filtrirt u. s. w. fort.

Im Ganzen kamen so auf 10 g Truxillsäure 30—40 g krystallisirtes Kaliumpermanganat zur Verwendung. Die Reaction erforderte ca. 12 Stunden. In den alkalischen Flüssigkeiten befanden sich dann nur noch geringe Mengen der Ausgangssäure neben ziemlich viel Benzoësäure. Die beim Braunstein befindliche neue Substanz wurde von Ersterem durch Hinzufügen wässriger schwefliger Säure bis zur vollständigen Lösung des Braunsteins befreit. Sie war in hübschen Nadeln ausgeschieden, welche an ihrem indifferenten Charakter und ihrem Schmelzpunkt 95° alsbald als Benzil erkannt wurden. Letzteres war durch seine Löslichkeitsverhältnisse, sein ausgezeichnetes Krystallisationsvermögen, seine Farbe, seinen zu 347° (corr., Thermometer ganz im Dampf) festgestellten Siedepunkt und durch die von mir und Homeyer [1]) für Benzil angegebene violette Farbenreaction mit Alkohol und festem Aetzkali so scharf gekennzeichnet, dass eine Analyse unnütz erschien. 10 g β-Truxillsäure ergaben über 2 g Benzil. Obwohl diese Menge nur 30 pCt. derjenigen beträgt, welche man erhalten sollte, wenn 1 Mol. β-Truxillsäure, $C_{18}H_{16}O_4$, 1 Mol. Benzil gäbe, so muss die erhaltene Ausbeute doch deshalb als höchst beträchtlich angesehen werden, weil ja das Benzil unter den Bedingungen der Reaction selbst leicht zu Benzoësäure weiter oxydirt wird.

[1]) Diese Berichte XII, 1975.

Benzil ist also das charakteristische Product der Oxydation der β-Truxillsäure.

Dieses Product wirft nun ein neues erwünschtes Licht auf die Constitution der β-Truxillsäure. Es zeigt in der That zunächst, dass in der β-Truxillsäure ein Rest:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - C \\ | \\ C_6H_5 - C \end{matrix}$$ vorhanden sein muss, welcher in $$\begin{matrix} C_6H_5 - CO \\ | \\ C_6H_5 - CO \end{matrix}$$

übergehen kann. Es müssen daher auch in der β-Truxillsäure die beiden Zimmtsäuremoleküle im Sinne der obigen Formeln und zwar mittelst der β-Kohlenstoffe beider Phenylakrylsäuremoleküle gebunden sein. Folgeweise können von den 6 oben aufgeführten nur die Formeln I und IV für β-Truxillsäure in Anwendung kommen, von denen die Formel I:

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CH - CH - CO_2H \\ | \quad | \\ C_6H_5 - CH - CH - CO_2H \end{matrix}$$

vorläufig die wahrscheinlichere ist.

Mit dieser Constitution hängt wohl auch das Verhalten der β-Truxillsäure zusammen, bei der trocknen Destillation neben Zimmtsäure relativ reichlich einen Kohlenwasserstoff zu geben, welcher als Distyrol erkannt wurde. Von der Zimmtsäure durch Ausziehen mit verdünntem Alkali getrennt, wird derselbe durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein in farblosen Blättchen erhalten, welche bei 124° schmelzen. Die Substanz ist offenbar identisch mit der, welche v. Miller[1]) bei der Destillation der Zimmtsäure und Engler und Leist[2]) bei der Destillation von zimmtsaurem Kalk erhielten, und für welche sie die etwas zu niedrigen Schmp. 117° und 119° angeben.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}$
C	92.80	92.30 pCt.
H	7.45	7.69 »

An rohem Distyrol entstehen aus der β-Truxillsäure etwa 10 pCt. Ein weitergehender Schluss kann aus dem Auftreten von Distyrol natürlich nicht gezogen werden, da ja schon Zimmtsäure selbst, wenn auch anscheinend in geringerer Menge, dieselbe Substanz giebt. Sie entsteht auch beim Erhitzen des Zimmtsäureäthylesters im Rohr auf 300°, wie aus einem so dargestellten Präparat hervorgeht, welches Hr. Dr. Knietsch mir zu übersenden die Güte hatte, und das ich als Distyrol identificirte. Ich habe dasselbe zur Darstellung des bisher unbekannten Additionsproductes mit Brom benutzt, das mir aus dem

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 198, 143.

[2]) Diese Berichte VI, 256.

Grunde nicht unwichtig schien, weil dasselbe über die bisher nicht festgestellte Moleculargrösse des Distyrols einigen Aufschluss geben kann. Für die Darstellung des Bromides wurde Distyrol in Schwefelkohlenstofflösung mit der dem Ansatz $C_{16}H_{16}:Br_2$ entsprechenden Menge in Schwefelkohlenstoff gelösten Broms unter Kühlung versetzt. Nach etwa 10 Minuten war alles Brom ohne merkliche Bromwasserstoffentwicklung verschwunden, und gleichzeitig alles in Schwefelkohlenstoff sehr leicht lösliche Distyrol in Form des schwer löslichen Bromids krystallisirt ausgeschieden. Bei Zusatz von mehr Brom verschwand dessen Farbe nur noch sehr langsam, das zugesetzte 2. Molekül Brom selbst noch nicht nach 30 Stunden.

Das Distyroldibromid krystallisirte aus Benzol in schönen Nadeln vom Schmp. 238°.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{16}Br_2$
Br	43.36	43.47 pCt.

Bei der Kohlenwasserstoffbestimmung gab die Verbindung, offenbar aber nur ihrer Schwerverbrennlichkeit wegen, stets etwas zu niedrige Werthe.

Organ. Labor. d. Techn. Hochschule zu Berlin.

---

420. W. L. Drory: Ueber einige Salze und Derivate der Truxillsäuren.

(Eingegangen am 13. August.)

Zum Zweck einer specielleren Kenntniss der isomeren Truxillsäuren wurde eine Anzahl von Derivaten, namentlich auch von Salzen derselben, zum Theil auch bezüglich ihres Krystallwassers und ihrer Krystallform untersucht.

α-Truxillsaures Silber, $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$. Weisser, flockiger Niederschlag, der in Ammoniak leicht löslich ist und sich am Licht nicht verändert. Das bei 140° getrocknete Salz ergab:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$
Ag	42.23	42.20	42.35 pCt.

α-Truxillsaures Baryum, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO_2\\CO_2\end{matrix}>Ba + 8\frac{1}{2}aq$, wurde in grossen, farblosen, säulenförmigen Krystallen erhalten, indem die warme, nicht zu concentrirte, wässrige Lösung desselben mit etwas Alkohol versetzt stehen gelassen wurde, wobei man ab und zu

Alkohol zugab. Die Krystalle verwittern rasch an der Luft, verlieren aber alles Wasser erst gegen 200°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba + 8^1/_2$ aq
H_2O	26.2	26.2 pCt.

Im entwässerten Salz:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba$
Ba	31.40	31.66	31.79 pCt.

Aus Wasser allein konnten keine Krystalle erhalten werden.

α-Truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14}<^{CO_2}_{CO_2}>Ca + 1$ aq, ist in heissem Wasser etwas schwerer löslich als in kaltem. Dasselbe Verhalten der Löslichkeit zeigt es gegenüber verdünntem (60—70 procentigem) Alkohol. Aus einer solchen Lösung fiel beim Erhitzen ein starker, krystallinischer Niederschlag, der bei Wasserbadhitze getrocknet wurde.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca + 1$ aq
H_2O	4.9	5.1 pCt.

Im bei 200° entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca$
Ca	11.85	11.97 pCt.

α-Truxillsaures Natrium, $C_{18}H_{14}<^{CO_2Na}_{CO_2Na} + 10$ aq, krystallisirt aus Wasser in langen, farblosen Prismen, die an der Luft verwittern. Das Krystallwasser wurde bei 150° aus dem lufttrockenen Salz ausgetrieben.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Na_2 + 10$ aq
H_2O	33.5	34.6 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Na_2$
Na	13.18	13.53 pCt.

β-Truxillsaures Baryum, $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2$ aq, fällt bei Anwendung sehr verdünnter, heisser Lösungen in kleinen, dünnen, farblosen Prismen, die sich zu Blättchen zusammenlagern. Es ist in Wasser so gut wie unlöslich.

Im exsiccatortrockenen Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba + 2$ aq
H_2O	7.70	7.71 pCt.

Im bei 200° entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba$
Ba	31.77	31.79 pCt.

β-Truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3$ aq, erhält man bei Anwendung siedender, ausserordentlich verdünnter Lösungen in

kleinen, weissen Krystallblättchen, die in Wasser unlöslich sind. Das exsiccatortrockene Salz verlor das Krystallwasser bei 190°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3\,aq$
H_2O	13.91	13.92 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca$
Ca	11.97	11.97 pCt.

β-Truxillsaures Natrium, $C_{18}H_{14}O_4Na_2 + 2\,aq$, krystallisirt aus 94procentigem Alkohol in sehr feinen, farblosen Nadeln, die im Exsiccator verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Na_2 + 2\,aq$
H_2O	9.59	9.57 pCt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Na_2$
Na	13.40	13.53 pCt.

γ-Truxillsaures Silber, $C_{18}H_{14}{<}^{CO_2Ag}_{CO_2Ag}$. Der feinflockige, weisse Niederschlag wird beim Kochen der Flüssigkeit krystallinisch. Die bei 140° getrocknete, hygroskopische Substanz ergab:

	Gefunden		Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ag_2$
	I.	II.	
Ag	41.81	42.03	42.35 pCt.

γ-Truxillsaures Baryum, $C_{18}H_{14}{<}^{CO_2}_{CO_2}{>}Ba + 11\,aq$, krystallisirt aus wässriger Lösung in grossen, farblosen, monoklinen Krystallen von prismatischem Habitus, welche an der Luft leicht verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba + 11\,aq$
H_2O	31.62	31.48 pCt.

Im bei 190° entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ba$
Ba	31.73	31.79 pCt.

Herr Privatdozent Dr. A. Fock hatte die Güte, die krystallographische Untersuchung dieses Salzes auszuführen. Er theilte mir darüber Folgendes mit:

»System: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.0677 : 1 : 0.5533.$$

$$\beta = 81^\circ\,24'.$$

Beobachtete Formen: $a = \{100\}\,\infty P\infty$, $b = \{010\}\,\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}\,0P$, $m = \{110\}\,\infty P$, $n = \{120\}\,\infty\breve{P}2$ und $o = \{\bar{1}11\}\,+P$.

Die farblosen Krystalle zeigen prismatischen Habitus und sind bis zu 10 mm lang und 5 mm dick. Die Symmetrie-Ebene b und das Orthopinakoïd a treten, ebenso wie das Prisma n, meist nur untergeordnet auf, während das primäre Prisma m stets vorherrscht, bezw.

allein vorhanden ist. Als Endfläche erscheint in der Regel nur die Basis; einzelne Individuen zeigten auch die Hemipyramide 0, aber stets in einseitiger Ausbildung.«

Bezüglich der speciellen Messungszahlen sei auf meine Dissertation[1]) verwiesen.

γ-Truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3^1/_2$ aq, wurde durch Fällen einer concentrirten, wässrigen Lösung mit Alkohol und Trocknen des krystallinischen Niederschlags im Exsiccator als weisses, mikrokrystallinisches Pulver erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca + 3^1/_2$ aq
H_2O	15.77	15.87 pCt.

Im bei 160° entwässerten Salz:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca$
Ca	11.71	11.97 pCt.

Ein zweites γ-truxillsaures Calcium, $C_{18}H_{14}O_4Ca + 6^1/_2$ aq, wurde durch Eindunsten der wässrigen Lösung in grossen, farblosen, stark glänzenden, monoklinen Krystallen von kurzprismatischem Habitus erhalten, die an der Luft allmählich verwittern.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca + 6^1/_2$ aq
H_2O	25.65	25.94 pCt.

Nach Entwässerung bei 190°:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_4Ca$
Ca	11.64	11.97 pCt.

Herr Dr. Fock theilte mir bezüglich der Krystallform gütigst Folgendes mit:

»System: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.0899 : 1 : 0.6511.$$

$$\beta = 89^\circ 20'.$$

Beobachtete Formen: $m = \{110\}\ \infty P$, $n = \{210\}\ \infty P 2$, $q = \{011\}\ \breve{P}\infty$, $p = \{111\}\ -P$, $r = \{\bar{1}01\}\ +\infty P$ und $a = \{100\}\ \infty\breve{P}\infty$.

Die farblosen, kurzprismatischen Krystalle sind bis zu 8 mm lang und 5 mm dick. Von den Prismenflächen herrscht theils m, theils n vor, während das Orthodoma a nur an einzelnen Krystallen in ganz untergeordneter Ausbildung auftritt. Die Endflächen erscheinen stets vollzählig und zwar diejenigen der Hemipyramide p meist von geringerer Ausdehnung als die übrigen«. Die speciellen Messungsangaben siehe in meiner Dissertation.

[1]) Berlin 1889.

γ-Truxillsäureäthylester, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO_2C_2H_5\\CO_2C_2H_5\end{matrix}$, wurde gewonnen durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirt äthylalkoholische Lösung der γ-Säure, bis die Flüssigkeit wieder ganz abgekühlt war und nichts mehr absorbirte. Nach Verjagung von Alkohol und Salzsäure wurde das Product wiederholt mit warmer verdünnter Sodalösung ausgezogen, um die gleichzeitig entstandene Estersäure (siehe die vorstehende Abhandlung) zu entfernen. Der Ester krystallisirt aus verdünntem Alkohol in sehr feinen, weissen, seidenglänzenden, stark verfilzten Nadeln. Er schmilzt bei 98°.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{24}O_4$
C	74.63	75.00 pCt.
H	6.94	6.82 »

Der Ester ist ungemein leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether und Benzol, schwer löslich in Petroläther.

Ueber die Anhydride und Chloride der Truxillsäuren ist früher [1]) schon berichtet worden. Nachzutragen ist noch die Untersuchung des

β-Truxillsäurechlorids, $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$. Es wurde wie die anderen Truxillsäurechloride durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Säure dargestellt. Das Rohproduct wurde durch fractionirte Fällung der Benzollösung mit Petroläther gereinigt. Durch Einengen der Benzol-Petroläther-Lösung im Luftpumpenexsiccator wurden endlich schöne, durchsichtige Prismen von rhombisch-tafelartigem Habitus erhalten. Sie schmelzen bei 96°, sind leicht löslich in Chloroform, Benzol und Aether, aber schwer löslich in Petroläther.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{14}O_2Cl_2$
Cl	21.09	11.32 pCt.

β-Truxillsäurechlorid ist gegen Luftfeuchtigkeit ziemlich empfindlich. Von Alkalilauge wird es sofort zu β-truxillsaurem Salz gelöst.

Es ist früher gezeigt worden, dass β-Truxillsäureanhydrid aus der β-Säure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei 210° entsteht. Wegen der möglichen Umlagerungen bei den Truxillsäuren wurde jetzt das Anhydrid aus β-Truxillsäurechlorid mittelst β-truxillsauren Natriums dargestellt. Dieses erwies sich in jeder Beziehung als identisch mit dem früheren β-Truxillsäureanhydrid.

Nachträglich sei hier noch bemerkt, dass γ-Truxillsäureanhydrid, dessen Darstellung sowohl aus γ-Truxillsäure als auch aus α-Truxillsäure mittelst Essigsäureanhydrid bei 210° und dessen Bildung aus α-Truxillsäureanhydrid durch Erhitzen bereits früher

---

[1]) C. Liebermann, diese Berichte XXII, 124 und C. Liebermann und W. Drory, diese Berichte XXII, 680.

beschrieben sind, auch entsteht bei Behandlung des γ-Truxillsäurechlorids mit γ-truxillsaurem Natrium.

α-Truxillsäureamid, $C_{18}H_{14}O_2(NH_2)_2$, wurde erhalten durch Sättigen der Lösung des α-Säurechlorids in Benzol mit Ammoniakgas. Es krystallisirt aus Alkohol und Wasser in feinen, farblosen Nädelchen; es schmilzt bei 265°.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{18}O_2N_2$
N	9.63	9.52 pCt.

Dieses Amid ist in heissem, wie in kaltem Alkohol ziemlich schwer, in kochendem Wasser nur sehr wenig löslich, in Eisessig zerfliesslich. Salzsäure löst es in der Wärme; nach Abkühlung dieser Lösung scheiden sich Nädelchen aus, die, mit Wasser ausgewaschen, sich als unverändertes Amid erweisen.

Organ. Laborat der Techn. Hochschule zu Berlin.

---

421. B. Herstein: Ueber Truxillsäurepiperidide und über Truxillpiperididsäuren.

(Eingegangen am 13. August.)

Falls die Truxillsäuren die Formeln $(C_9H_8O_2)_2 = C_{18}H_{16}O_4$ von Dizimmtsäuren besitzen, müssten sie zweibasische Säuren sein. Um hierfür einen neuen Anhalt zu gewinnen, veranlasste mich Hr. Prof. Liebermann, Versuche über die Einwirkung der Chloride und Anhydride der Truxillsäuren auf Piperidin anzustellen. Während nämlich von einbasischen Säuren nur neutrale Piperidide entstehen können, erscheint für zweibasische Säuren neben der neutralen Piperididform, in welcher auf das Truxillsäuremolekül $C_{18}H_{16}O_4$ zwei Moleküle Piperidin kommen, noch je eine Truxillpiperididsäure mit einem Molekül Piperidin auf das Säuremolekül $C_{18}H_{16}O_4$ möglich, welche dann eine einbasische Säure sein muss.

Der Erfolg entsprach der Erwartung. Je nach der Behandlungsweise konnte man entweder zum Piperidid oder zur Piperididsäure oder zu beiden gleichzeitig gelangen.

Im Folgenden gebe ich die Beschreibung der so erhaltenen Verbindungen. Ich stelle dabei die Verbindungen der γ-Truxillsäure deshalb voran, weil von den Anhydriden der Truxillsäuren sich dasjenige der γ-Säure am leichtesten — durch Erhitzen von α-Truxillsäure mit Essigsäureanhydrid bei 210° — erhalten lässt, und daher die γ-Producte am ausführlichsten untersucht werden konnten.

γ-Truxillpiperididsaures Piperidin,
$C_{16}H_{14}<^{COOH\,.\,HNC_5H_{10}}_{CO\,.\,NC_5H_{10}}$,

erhält man beim innigen Vermengen eines Moleküls γ-Truxillsäureanhydrid mit 2 Molekülen Piperidin. Das Eintreten der Reaction macht sich durch eine bedeutende Erwärmung des Gemisches bemerkbar. Die feste Reactionsmasse wird mit etwas Benzol ausgezogen, um unangegriffenes Anhydrid zu entfernen und sodann zur Fortschaffung von etwas gleichzeitig gebildetem γ-truxillsauren Piperidin mit wenig kaltem Wasser behandelt. Der Rückstand wird aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt. Das γ-truxillpiperididsaure Piperidin ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich. Aus alkoholischer Lösung krystallisirt es mit 3 Molekülen Wasser in glashellen Tafeln, deren Schmelzpunkt bei 218° liegt.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{36}N_2O_3 + 3H_2O$
H_2O	11.46	11.15 pCt.

Bei 120° bis zum constanten Gewicht getrocknet:

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{26}H_{36}N_2O_3$
C	75.02	—	75.00 pCt.
H	8.14	—	8.03 »
N	—	6.42	6.25 »

γ-Truxillpiperididsäure, $C_{16}H_{14}<^{COOH}_{CO\,.\,NC_5H_{10}}$,

fällt beim Versetzen der wässerigen oder verdünnt alkoholischen Lösung der vorbeschriebenen Verbindung mit Salzsäure in glänzend weissen Krystallblättchen aus, die bei 261° schmelzen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{23}H_{25}NO_3$
C	75.94	—	76.03 pCt.
H	7.47	—	6.88 »
N	—	3.95	3.85 »

Die Säure ist unlöslich in kaltem und warmem Wasser, Benzol und Aether, schwer in kaltem, leicht in heissem Alkohol löslich. Von freien Basen wird sie aufgenommen, nicht aber von kohlensauren Alkalien.

Der

γ-Truxillpiperididsäuremethylester, $C_{16}H_{14}<^{CO\,.\,OCH_3}_{CO\,.\,NC_5H_{10}}$,

entsteht durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte methylalkoholische Lösung der vorbeschriebenen Säure. Beim freiwilligen Verdunsten des Alkohols erhält man farblose Nadeln oder Blättchen, die am besten aus Methylalkohol umkrystallisirt werden. Sie schmelzen

bei 201°, sind in Alkali unlöslich, dagegen weist die Löslichkeit in warmer Salzsäure auf ihren schwach basischen Charakter hin.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{27}NO_3$
N	4.01	3.70 pCt.

Durch Erhitzen mit Salzsäure versuchte ich, die der Piperididsäure zu Grunde liegende Truxillsäure wieder freizumachen, um festzustellen, dass sie bei der Ueberführung in die Piperidinverbindung keine Umlagerung erfahren habe. Die Spaltung vollzieht sich auch leicht bei 175° mit Salzsäure (spec. Gew. 1.125). Die so erhaltene Truxillsäure erwies sich aber zu meinem Erstaunen jetzt nicht als γ-, sondern als α-Truxillsäure, welche an ihrem Schmelzpunkt und an ihren Eigenschaften erkannt wurde. Die Umlagerung der γ- in α-Truxillsäure konnte nur nach zwei verschiedenen Reactionsarten stattgefunden haben. Entweder bereits bei der Reaction des Anhydrids mit Piperidin, dann müsste die Piperididsäure nicht, wie aus der Entstehung angenommen wurde, die γ-, sondern die α-Piperididsäure und mit der aus α-Truxillsäure dargestellten Verbindung identisch sein. Dies ist aber nicht der Fall, wie der Vergleich mit der gleichzeitig aus α-Truxillsäureanhydrid dargestellten α-Truxillpiperididsäure (siehe weiter unten) zeigt. Da auch γ-Truxillpiperidid (siehe unten) bei der gleichen Spaltung mit Salzsäure α-Truxillsäure gab, obwohl auch hier das γ-Piperidid mit dem aus α-Truxillsäure dargestellten α-Truxillpiperidid gleichfalls nicht identisch war, so blieb nur die Möglichkeit, dass bei der Zerlegung des Piperidids und der Piperididsäure mit Salzsäure die abgeschiedene γ-Truxillsäure sich nachträglich in α-Säure umgewandelt hatte. Für die Richtigkeit der letzteren Schlussfolgerung hat dann Hr. Prof. Liebermann in Erweiterung meiner Versuche dadurch den directen Beweis erbracht (s. die zweitvorhergehende Abhandlung), dass er γ-Truxillsäure durch Erhitzen mit Salzsäure bei 175° in α-Truxillsäure umwandelte.

α-Truxillpiperididsäure, $C_{16}H_{14}{<}^{COOH}_{CO\,.\,NC_5H_{10}}$.

Da das Anhydrid der α-Truxillsäure schwieriger zu erhalten ist, so habe ich nur über geringe Mengen der obigen Verbindung verfügen können. Dargestellt wurde sie auf ähnliche Weise wie die γ-Truxillpiperididsäure. Sie bildet ein in Alkohol ziemlich schwer lösliches Krystallpulver vom Schmp. 250°.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{25}NO_3$
C	75.89	76.03 pC.
H	7.09	6.88 »

Die übrigen Eigenschaften stimmen mit geringfügigen Abweichungen mit denen der γ-Truxillpiperididsäure überein. Der Methylester bildet aus Aether umkrystallisirt Nadeln vom Schmp. 151°.

	Gefunden	Ber. für $C_{34}H_{37}NO_3$
N	3.84	3.70 pCt.

β-Truxillpiperididsäure, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}COOH\\CO.NC_5H_{10}\end{matrix}$,

ebenfalls aus dem Anhydrid und Piperidin dargestellt. In kaltem Alkohol schwer lösliche Nadeln, die bei 224° schmelzen.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{22}H_{25}NO_3$
C	75.64	—	76.03 pCt.
H	7.30	—	6.88 »
N	—	3.85	3.85 »

Die β-Truxillpiperididsäure zerlegt sich leichter als ihre Isomeren durch verdünnte Salzsäure oder anhaltendes Kochen mit Alkalien. Von der β-Truxillsäure unterscheidet sich die β-Truxillpiperididsäure durch die leichte Löslichkeit ihres Baryumsalzes in Wasser.

Die Dipiperidide der Truxillsäuren werden gewonnen, indem man zu den entsprechenden in Benzol gelösten Säurechloriden die berechnete Menge Piperidin vorsichtig zusetzt, wobei man die auftretende sehr beträchtliche Wärmeentwickelung durch Abkühlen mässigt.

Neben den Piperididen entstehen dabei auch grössere Mengen Piperididsäuren, namentlich dann, wenn man bei der Reaction kein Verdünnungsmittel angewandt, sondern die reagirenden Körper direct auf einander zur Wirkung gebracht hat. Nur das α-Truxillsäurechlorid gab lediglich Dipiperidid.

Die Dipiperidide der Truxillsäuren ähneln einander sehr. In Wasser sind sie nicht, dagegen in Alkohol löslich. Sie zeigen schwach basischen Charakter.

α-Truxillpiperidid, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CO.NC_5H_{10}\\CO.NC_5H_{10}\end{matrix}$,

stellt ein weisses Krystallpulver vom Schmp. 259° dar. Mit Salzsäure auf 250° erhitzt, zerlegt es sich unter Bildung von salzsaurem Piperidin und α-Truxillsäure. Gegen Alkalien ist es auch in der Siedehitze sehr beständig.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{28}H_{34}N_2O_2$
C	77.87	—	78.14 pCt.
H	8.25	—	7.90 »
N	—	6.54	6.51 »

β-Truxillpiperidid, $C_{16}H_{14}<\begin{matrix}CONC_5H_{10}\\CONC_5H_{10}\end{matrix}$,

in Alkohol sehr leicht löslich; aus einer stark verdünnten alkoholischen Lösung fällt es in Prismen aus, die bei 180° schmelzen. Mit schwach

saurem Wasser auf 120° erhitzt, zerfällt es in salzsaures Piperidin und β-Truxillsäure.

	Gefunden	Ber. für $C_{29}H_{34}N_2O_2$
N	6.70	6.51 pCt.

γ-Truxillpiperidid, $C_{16}H_{14}{<}\begin{matrix}CONC_5H_{10}\\CONC_5H_{10}\end{matrix}$,

krystallisirt in schönen, seideglänzenden weissen Nadeln. Schmp. 248°. Mit verdünnter Salzsäure auf 175° im Rohr erhitzt, giebt es salzsaures Piperidin und α-Truxillsäure (s. o.).

	Gefunden	Ber. für $C_{29}H_{34}N_2O_2$
N	6.64	6.51 pCt.

Schliesslich habe ich zum Vergleich mit den Piperididen der Truxillsäuren noch die Einwirkung von Piperidin auf Zimmtsäureanhydrid untersucht.

Cinnamylpiperidid, $C_8H_7CO.NC_5H_{10}$.

Es entsteht beim Verreiben eines Moleküls Zimmtsäureanhydrid mit zwei Molekülen Piperidin neben zimmtsaurem Piperidin. Letzteres entfernt man durch Auslaugen des Reactionsproductes mit kaltem Wasser und krystallisirt den unlöslichen Rückstand durch Lösen in Alkohol und freiwillige Verdunstung des Lösungsmittels. Man erhält so das Cinnamylpiperidid in schönen weissen, sternförmig gruppirten Nadeln vom Schmp. 122°.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{14}H_{17}NO$
C	78.01	—	78.14 pCt.
H	8.32	—	7.90 »
N	—	6.67	6.51 »

Das Cinnamylpiperidin ist in kalten Alkalien unlöslich und auch in der Siedehitze gegen dieselben sehr beständig. Sein basischer Charakter äussert sich durch seine Löslichkeit in Salzsäure. Das salzsaure Salz erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die concentrirte absolut alkoholische Lösung, aus welcher es dann beim Verdunsten des Alkohols in wasserhellen Säulchen anschiesst, die an der Luft verwittern und stark Salzsäure verlieren.

Organ. Laborat. der Technischen Hochschule zu Berlin.

422. Oskar Widman: Ueber die Constitution der Cumenylpropionsäure. I.

(Eingegangen am 13. August.)

In einer früheren Mittheilung[1]) bin ich zu dem Resultate gelangt, dass die bei 75° schmelzende »Cumenylpropionsäure« normales Propyl enthält, und dass eine Umlagerung von Isopropyl in normales Propyl stattfindet, wenn die Cumenylacrylsäure zu Cumenylpropionsäure hydrirt wird. Der Beweis war indessen nicht in den directen Untersuchungen über die Cumenylpropionsäure, welche in dieser Hinsicht keine entscheidenden Ergebnisse ergaben, sondern hauptsächlich in der Analogie mit dem Propylhydrocarbostyril gegründet, welches bei der Hydrirung der o-Amidocumenylacrylsäure unter der Umlagerung der Propylgruppe gebildet wurde. Für fortgesetzte Untersuchungen auf diesem Gebiete war es indessen von grösstem Gewicht, dass die Natur der Propylgruppe der Cumenylpropionsäure bestimmt entschieden war, und es lag mir deshalb am Herzen, einen directen Beweis beizubringen. Von der Zusammensetzung:

$$C_3\overset{4}{H}_7 . C_6H_4 . \overset{1}{C}H_2 . CH_2 . COOH$$

müssen natürlich zwei verschiedene Säuren existiren, die eine normales Propyl, die andere Isopropyl enthaltend. Bisher ist nur die eine bekannt, könnte man nur die noch unbekannte Säure darstellen, so wäre es voraussichtlich nicht schwierig zu entscheiden, welche die eine und die andere Propylgruppe enthielte. Zum Zwecke diese andere, und zwar Isopropyl enthaltende, Säure darzustellen, habe ich nun

1. das Cuminol mit der Malonsäure zu Cuminolmalonsäure condensirt, diese Säure reducirt und schliesslich die so erhaltene Cumylmalonsäure in eine Cumenylpropionsäure übergeführt;

2. durch die Einwirkung von Cumylchlorid auf den Natriummalonsäureäther Cumylmalonsäureäther und daraus nach Verseifung eine Cumenylpropionsäure dargestellt und

3. das Cumylchlorid auf den Natracetessigäther einwirken lassen und aus dem gebildeten Cumylacetessigäther Cumenylpropionsäure dargestellt.

In dem Folgenden möchte ich über den Verlauf der Untersuchung und die dabei erhaltenen Ergebnisse berichten.

Cuminalmalonsäure, $(CH_3)_2CH . C_6H_4 . CH = C{<}^{COOH}_{COOH}$.

Diese Säure erhält man leicht auf hauptsächlich dieselbe Weise, wie Claisen und Crismer[2]) die Benzalmalonsäure dargestellt haben.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2769.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 218, 135.

2 Th. Cuminol, 2 Th. Malonsäure und 1 Th. Eisessig wurden gemischt und die Mischung 10 Stunden im Wasserbade erhitzt. Schon während der Erwärmung schieden sich Krystallkuchen in beträchtlicher Menge ab und nach dem Erkalten vermehrten sich diese. Das Oel wurde abfiltrirt und die Krystalle mit Benzol abgewaschen. Die Krystallmasse, welche in der Analogie mit dem Verhalten bei der Darstellung der Benzalmalonsäure aus Cuminalmalonsäure bestehen sollte, zeigte sich aber als unveränderte Malonsäure. Das Oel wurde indessen mit Natronlauge geschüttelt, das ungelöst gebliebene Cuminol mit Aether extrahirt und die alkalische Lösung mit einer für das vollständige Freimachen der Säure nicht ganz ausreichenden Menge Salzsäure angesäuert. Hierbei fiel binnen kurzem eine reichliche aus gelbweissen, glänzenden Schuppen bestehende Fällung aus, die ein saures Natriumsalz der Cuminalmalonsäure darstellte. Dieses Salz wurde abfiltrirt, gepresst, in lauwarmem Wasser suspendirt und mit Salzsäure in Ueberschuss versetzt. Die freie Cuminalmalonsäure trat hierbei als ein bald erstarrendes Oel auf, welches nach Waschen mit kaltem Wasser einmal umkrystallisirt wurde.

In Wasser und Benzol ist die Säure in der Wärme leicht, in der Kälte sehr schwer löslich. Mit diesen Lösungsmitteln verbindet sie sich mit grosser Begehrlichkeit zu Verbindungen, welche verschiedene Schmelzpunkte zeigen. In Alkohol, Methylalkohol und Eisessig löst sie sich äusserst leicht und krystallisirt daraus erst bei fast vollständigem Verdunsten des Lösungsmittels. Kochen mit Wasser zerlegt die Säure in Cuminol und Malonsäure. Auch beim Erhitzen der wasser- oder benzolhaltigen Verbindungen bei 70—140° tritt Cuminolgeruch auf.

1) $C_3H_7 . C_6H_4 . CH = C(COOH)_2$.

Eine Säure von dieser Zusammensetzung wird erhalten, wenn die aus Wasser oder Benzol krystallisirte Cuminalmalonsäure sehr langsam bis auf 80—90° erhitzt wird. Die Substanz schmilzt bei 137° ohne Zersetzung.

Berechnet für $C_{13}H_{14}O_4$		Gefunden
C	66.66	66.46 pCt.
H	5.99	6.06 »

2) $C_3H_7 . C_6H_4 . CH = C(COOH)_2 + H_2O$.

Die Cuminalmalonsäure löst sich leicht in lauwarmem Wasser und krystallisirt daraus in weissen, langen Prismen mit schief abgeschnittenen Enden. Der Schmelzpunkt liegt bei 89—90°. Die Substanz verliert nicht Wasser im Exsiccator.

Ber. für $C_{13}H_{16}O_5$		Gefunden
C	61.90	62.00 pCt.
H	6.35	6.26 »

Auffallender Weise kann diese wasserhaltige Säure aus Benzol umkrystallisirt werden ohne dass das Wasser entweicht oder der Schmelzpunkt verändert wird. Eine solche, aus vielem Benzol umkrystallisirte Probe, welche nach schnellem Auspressen im Exsiccator 24 Stunden getrocknet war, gab beim Erhitzen auf 80—90° gerade ein Molekül Wasser ab. Der Schmelzpunkt stieg dabei von 89—137°.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4 + H_2O$		Gefunden
H_2O	7.14	7.35 pCt.

3) $C_3H_7.C_6H_4.CH = C(COOH)_2 + C_6H_6$.

Uebergiesst man getrocknete Cuminalmalonsäure (139°) mit Benzol und erwärmt die Mischung langsam, so tritt bald bei gelinder Wärme eine Reaction ein, indem das compacte Pulver aufschwillt, sodass die ganze Flüssigkeit erstarrt. Bei fortgesetzter Erhitzung bis auf den Siedepunkt des Benzols löst sich alles leicht, und beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit wieder zu kleinen, feinen Nadeln. Presst man einen Theil schnell aus und führt die Substanz in ein Capillarrohr ein, so findet man den Schmelzpunkt scharf bei 96—97°. In trockenem Zustande verliert der Körper schnell Benzol. Eine Probe wurde schnell ausgepresst und gleich eingewogen, so scharf wie es geschehen konnte, und dann über Phosphorsäureanhydrid in die Luftpumpenglocke eingestellt. Nach einer Weile entsprach die Gewichtsabnahme 8.8 pCt., nach einer Nacht 14.6 pCt. Nachher nahm die Substanz äusserst langsam an Gewicht ab, so dass das Gewicht erst nach einigen Monaten constant blieb. Der Gewichtsverlust entsprach so genau, wie man erwarten konnte, einem Moleküle Benzol:

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4 + C_6H_6$		Gefunden
C_6H_6	21.79	20.34 pCt.

Wenn dagegen die benzolhaltige, bei 96—97° schmelzende Säure im Freien bei gewöhnlicher Zimmertemperatur bis constantes Gewicht eintritt und dann über eine Nacht im Exsiccator stehen bleibt, so schmilzt die Substanz nachher bei 89—90° und verliert beim Erhitzen auf 90° so viel an Gewicht, wie sich für 1 Molekül Wasser berechnet.

Ber. für $C_{13}H_{14}O_4 + H_2O$		Gefunden
H_2O	7.14	7.73 pCt.

Die Neigung der Cuminalmalonsäure, Wasser aufzunehmen, scheint also auffallender Weise so gross zu sein, dass die Substanz vermag, während sie Benzol abgiebt, gerade ein Molekül Wasser aus gewöhnlicher Zimmerluft zu absorbiren. Einmal getrocknete, bei 137° schmelzende Cuminalmalonsäure hält sich aber ganz unverändert an der Luft.

Cumenylacrylsäure aus Cuminalmalonsäure.

Wenn vorher getrocknete Cuminalmalonsäure (137°) auf 160° erhitzt wird, verliert sie rasch Kohlensäure. Nach beendeter Gasent-

wicklung erstarrt die gebildete Cumenylacrylsäure leicht beim Erkalten und zeigt nach einer Krystallisation aus Benzol den schon bekannten Schmelspunkt von 157—158°.

Ber. für $C_{12}H_{14}O_2$		Gefunden
C	75.79	75.45 pCt.
H	7.37	7.44 »

Cumylmalonsäure, $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . CH<^{COOH}_{COOH}$.

Die Cuminalmalonsäure wurde in gewöhnlicher Weise mit Natriumamalgam hydrirt. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung fiel ein farbloses Oel aus, welches bald zu schönen, rhombischen Tafeln oder länglichen, dünnen Schuppen erstarrte. Die Säure löst sich sehr leicht in warmem Wasser, schwer aber in kaltem, ist äusserst leicht löslich sogar in kaltem Alkohol, unlöslich aber selbst in siedendem Benzol. Der Schmelzpunkt liegt bei 165°.

Ber. für $C_{12}H_{16}O_4$		Gefunden
C	66.10	66.21 pCt.
H	6.78	6.83 »

Cumenylpropionsäure aus Cumylmalonsäure.

Die eben beschriebene Säure verliert bei 170° Kohlensäure und geht dabei in ein beim Erkalten leicht erstarrendes Oel über, welches aus Petroleumäther in dünnen, glänzenden, bei 75.5° schmelzenden Blättern krystallisirt. Die erhaltene Säure ist also mit der schon beschriebenen Cumenylpropionsäure identisch.

Ber. für $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . COOH$		Gefunden
C	75.00	74.54 pCt.
H	8.33	8.58 »

Cumylmalonsäure aus Cumylchlorid und Malonsäureäther.

5 g Malonsäureäther wurde nach Conrad's [1]) Methode mit einer äquivalenten Menge 10procentiger alkoholischer Lösung von Natriumäthylat (0.7 g Natrium in 20 g Alkohol gelöst) und dann 5.2 g Cumylchlorid gemischt. Nach Kochen im Wasserbade bis auf neutrale Reaction wurde der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel in Aether aufgenommen. Nach dem Abdestilliren des Aethers blieb der gebildete Cumylmalonsäureäther: $C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . CH(COOC_2H_5)_2$ als ein farbloses, aromatisch riechendes Oel zurück.

Das hierbei angewendete Cumylchlorid hatte ich nach der Methode von Paternò und Spica aus Cuminalkohol durch Einwirkung

[1]) Ann. Chem. Pharm. 204, 174.

von trockenem Chlorwasserstoff dargestellt. Es siedete zwischen 225 und 229° (uncorr.).

Der Cumylmalonsäureäther wurde dann durch Erhitzen mit starker Natronlauge (spec. Gew. 1.25) verseift, wobei das entstandene Natriumsalz bald in fester Form ausfiel. Nach Verdünnen mit Wasser schied sich unzersetzter Cumylmalonsäureäther in Oeltropfen aus und wurde mit Aether extrahirt. Die Lösung wurde dann mit Salzsäure versetzt, wobei ein leicht erstarrendes Oel ausfiel. Die Säure krystallisirte in schönen rhomboïdalen Tafeln und schmolz bei 165°. Sowohl dadurch, als durch ihre übrigen Eigenschaften erwies sie sich mit der eben beschriebenen Cumylmalonsäure vollkommen identisch.

Ber. für $C_3H_7.C_6H_4.CH_2.CH(COOH)_2$		Gefunden
C	66.10	66.17 pCt.
H	6.78	6.88 »

Wie zu erwarten, ergab auch die so erhaltene Cumylmalonsäure beim Erhitzen auf 170° unter Kohlensäureentwickelung dieselbe bei 75.5° schmelzende Cumenylpropionsäure, welche vorher mehrmals beschrieben worden ist.

Einwirkung von Cumylchlorid auf Acetessigäther.

5 g Acetessigäther wurden durch Zusatz von der berechneten Menge 10procentiger, alkoholischer Lösung von Natriumäthylat in Natracetessigäther übergeführt und dann 6.5 g Cumylchlorid zugegossen. Die Mischung wurde im Wasserbade erhitzt bis auf neutrale Reaction, der Alkohol abdestillirt, Wasser zugesetzt und das abgeschiedene Oel mit Aether extrahirt. Nach dem Verdunsten des Aethers wurde dann das rückständige Oel fractionirter Destillation unterworfen. Unter 280° ging nur wenig über, welches von Eisenchlorid schwach roth gefärbt wurde. Die Hauptmenge destillirte zwischen 280 und 300°. Diese Fraction wurde nicht von Eisenchlorid gefärbt. In der Retorte blieb eine nicht unbeträchtliche Menge von einer schwarzbraunen, zähen Masse zurück, welche wahrscheinlich aus Dicumylacetessigäther resp. Zersetzungsproducten davon bestand.

Die Fraction 280—300°, welche mindestens grösstentheils aus Cumylacetessigäther, $C_3H_7.C_6H_4.CH_2-CH<\begin{matrix}COCH_3\\COOC_2H_5\end{matrix}$, bestand, wurde im Wasserbade mit sehr starker Kalilauge mehrere Stunden erwärmt. Der grösste Theil wurde nicht gelöst, sondern schwamm auf der Oberfläche als ein wohlriechendes Oel. Nach Verdünnen mit Wasser wurde die Mischung mit Aether geschüttelt und die separirte wässerige Lösung mit Chlorwasserstoffsäure bis auf saure Reaction versetzt. Dabei fiel in geringer Menge ein Oel aus, welches allmählich zu dünnen, bei 74° schmelzenden Blättern erstarrte. Auch

auf diese Weise entsteht somit die gewöhnliche Cumenylpropionsäure.

Die ätherische Lösung wurde nach Trocknen mit Chlorcalcium von Aether befreit und das rückständige Oel fractionirt. Das Cumylaceton:

$$C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . CO . CH_3,$$

wurde dabei als eine wasserhelle, nach Blumen riechende Flüssigkeit erhalten, die bei 758 mm Barometerdruck zwischen 260 und 265° (corr.) siedete.

Das Cumylaceton wird nicht von Natriumhypobromitlösung, auch nicht beim Kochen, angegriffen [1]). Von einer sehr verdünnten Lösung der berechneten Menge Kaliumpermanganat (4 Moleküle) wird es in der Kälte zu Cuminsäure oxydirt.

Um es weiter zu charakterisiren, wurde das Keton in das Cumylacetoxim:

$$C_3H_7 . C_6H_4 . CH_2 . CH_2 . C\begin{matrix}=NOH\\ \diagdown CH_3\end{matrix},$$

übergeführt. Dieses krystallisirt aus Ligroïn in wohl ausgebildeten, glänzenden, langen Prismen, welche bei 56—57° schmelzen.

Ber. für $C_{13}H_{19}NO$		Gefunden
C	76.10	75.90 pCt.
H	9.27	9.58 »
N	6.83	6.91 »

In allen den drei oben erwähnten Fällen habe ich somit dieselbe Cumenylpropionsäure erhalten, wie bei der Hydrirung der Cumenylacrylsäure. Hierbei sind die Synthesen aus dem Cumenylchlorid von dem grössten Interesse. Dieses Chlorid enthält nämlich entschieden Isopropyl, da Paternò und Spica [2]) bei deren Behandlung mit Zinkäthyl (d. h. beim Ueberführen von $-CH_2Cl$ in $-CH_2 . CH_2 . CH_3$) ein bei 211—213° (corr.) siedendes *p*-Propylisopropylbenzol erhalten haben, welches verschieden ist von dem zuerst von Körner [3]) und später von Remsen und Keiser dargestellten, bei 224° (corr.)[4]) siedenden *p*-Dipropylbenzol. Da nun die Einwirkung des Cumylchlorids auf Zinkäthyl und auf Natriummalonsäureäther oder Natracetessigäther ganz analog verläuft, ist es in der That äusserst unwahrscheinlich, dass eine Umlagerung von Isopropyl in normales Propyl

---

[1]) Vergl. diese Berichte XVI, 449.
[2]) Diese Berichte X, 1746.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 216, 223.
[4]) Jahresberichte 1883, 1286.

in diesen zwei Fällen stattfinden würde, da keine Umlagerung in jenem eintrifft. Dies wäre aber der Fall, wenn die oben beschriebene »Cumenylpropionsäure« normales Propyl enthielte. Schliesst man aber hieraus, dass die fragliche Säure ein Isopropylderivat sei, so ist ein solches Resultat mit den Verhältnissen, welche ich in einem früheren Aufsatze[1]) hervorgehoben habe, nicht in Einklang zu bringen.

Um nun die somit noch offene Frage nach der Constitution der »Cumenylpropionsäure« experimentell aufzuklären, habe ich eine ganze Reihe Versuche angestellt, um eine Säure von der fraglichen Zusammensetzung mit der Darstellungsmethode zu Folge ganz bestimmter Propylgruppe — sei es normales Propyl oder Isopropyl — zu gewinnen. Da diese Versuche aber sämmtlich in der Hauptsache erfolglos ausgefallen sind, verzichte ich, auf einen Bericht darüber einzugehen.

Schliesslich habe ich nun eine erneute Untersuchung über die früher von mir beschriebene, leider äusserst schwer zugängliche *o*-Nitro-*p*-propylzimmtsäure nebst ihren Derivaten in Angriff genommen, um den eben angedeuteten Widerspruch zu lösen. Ich hoffe darüber bald berichten zu können.

---

423. Oskar Widman: Ueber die *p*-Hydrozimmtcarbonsäure und einige Derivate derselben.

(Eingegangen am 13. August.)

Gelegentlich meiner Arbeiten über die Constitution der Cumenylpropionsäure habe ich diese Säure mit verdünnter Salpetersäure oxydirt und dabei eine früher nicht dargestellte Säure bekommen. Es hat sich erwiesen, dass die Propylgruppe dabei zu Carboxyl oxydirt wird.

p-Hydrozimmtcarbonsäure,

$$C_6H_4\begin{cases}COOH & (1)\\ CH_2.CH_2.COOH & (4)\end{cases}$$

Die Cumenylpropionsäure wurde mit einer Mischung von 1 Theil gewöhnlicher Salpetersäure (spec. Gew. 1.2) und 2 Theilen Wasser gekocht, bis sich alles gelöst hatte. Bei dem Erkalten schied sich das Product in Form von farblosen, kleinen Kugeln ab. Die gebildete Säure ähnelt zwar der Terephtalsäure sehr, ist aber davon verschieden. Sie wird langsam, aber reichlich von kochendem Wasser oder kochendem

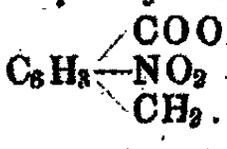
[1]) Diese Berichte XIX, 2779.

Alkohol gelöst. Beim Erhitzen schmilzt sie bei 277—278° unter ziemlich starker Sublimirung. Die Ausbeute ist gut.

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_4$	Gefunden
C	61.86	61.50 pCt.
H	5.15	5.18 »

Die Säure ist isomer mit der vor längerer Zeit von Gabriel und Michael[1]) dargestellten *o*-Hydrozimmtcarbonsäure, welche bei 165—166° schmilzt.

m-Nitro-*p*-Hydrozimmtcarbonsäure,



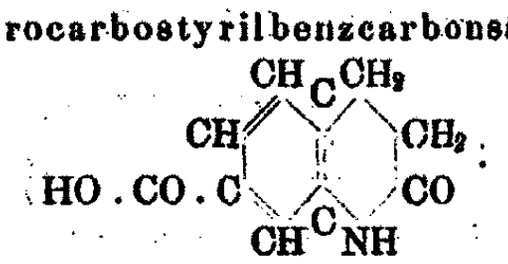
1 Theil Hydrozimmtcarbonsäure wurde in ein unmittelbar vorher bereitetes und deshalb noch warmes Gemisch von 10 Theilen rauchender Salpetersäure und 20 Theilen concentrirter Schwefelsäure schnell eingetragen. Die Säure wurde leicht gelöst und die Lösung blieb eine Zeit stehen. Darauf wurde Wasser zugesetzt, wobei nur eine unbeträchtliche Fällung entstand. Erst nach 24 Stunden hatte sich die Nitrosäure vollständig und zwar in krystallinischer Form abgeschieden.

Der Körper ist sogar in kaltem Methylalkohol ausserordentlich leicht löslich. Er löst sich auch leicht in Alkohol und in kochendem Wasser oder 50procentiger Essigsäure. In Benzol ist er unlöslich. Aus den Lösungen krystallisirt die Säure langsam und schlecht. Zur Reinigung wurde sie deshalb nur einmal mit Benzol und einigen Tropfen Holzgeist ausgekocht. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

	Ber. für $C_{10}H_9NO_6$	Gefunden
C	50.21	50.26 pCt.
H	3.76	4.25 »
N	5.86	6.13 »

Bei der Reduction giebt diese Säure

Hydrocarbostyrilbenzcarbonsäure,



1 Theil Nitrosäure wurde in Ammoniak gelöst und mit einer Lösung von 7 Theilen krystallisirtem Ferrosulfat versetzt. Nach dem Abfiltriren des Ferrihydrats wurde eine gelbe Lösung mit schöner, blauer Fluorescenz erhalten. Nach Ansäuern mit Salzsäure entstand anfangs kein Niederschlag, nach einer Weile aber krystallisirten schöne,

[1]) Diese Berichte X, 2204.

glänzende Blätter aus, welche auf Fliesspapier zu einer seideglänzenden, gelben Decke zusammentrockneten. Der Körper schmilzt in starker Hitze und erstarrt krystallinisch. Der Schmelzpunkt liegt über 280°. Die Substanz ist in siedendem Benzol unlöslich und löst sich nur äusserst schwer in siedendem Alkohol oder Holzgeist. Von siedend heissem Wasser wird sie unbedeutend aufgenommen.

Ber. für $C_{10}H_9NO_3$		Gefunden
C	62.83	62.77 pCt.
H	4.71	5.01 »
N	7.33	7.43 »

Der Methyläther, $CH_3O.CO.C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2\\ \quad\quad|\\ NH.CO\end{cases}$, wird erhalten, wenn die freie Säure in siedendem, mit trockenem Chlorwasserstoffgas gesättigtem Methylalkohol aufgelöst wird. Er ist in kochendem Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in grossen, gelben Krystallen, welche oft in Form von dicken, viereckigen Tafeln ausgebildet sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 191—192°.

Ber. für $C_{11}H_{11}NO_3$		Gefunden
C	64.39	64.19 pCt.
H	5.37	5.57 »

---

424. Oskar Widman: Ein neuer Beitrag zur Frage nach den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe.

(Eingegangen am 13. August.)

Vor einigen Jahren haben I. Remsen und W. C. Day [1]) das β-Cymolsulfamid:

$$C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3 & (4)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ CH_3 & (1)\end{cases}$$

mit einem Gemisch von Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt und dabei eine »α-Sulfamin-p-propylbenzoësäure« von folgender Zusammensetzung:

$$C_6H_3\begin{cases}C_3H_7 & (4)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ COOH & (1)\end{cases}$$

---

[1]) Jahresbericht für Chemie 1883 S. 1284 u. 1286. — Diese Berichte XVI, 2511 und 2512 (Ref.). Die Originalabhandlungen, welche ich nicht gesehen habe, sind im Americ. chem. Journ. 5, 149 und 161 wiederzufinden.

erhalten. Gleichzeitig behandelten I. Remsen und E. H. Keiser[1]) *p*-Dipropylbenzolsulfamid:

$$C_6H_2\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3 & (4)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ CH_2.CH_2.CH_3 & (1)\end{cases}$$

auf ganz dieselbe Weise und erhielten so eine andere Säure, »*β*-Sulf*amin-p*-propylbenzoësäure«, welcher aber dieselbe Formel zukommen muss.

Die *α*-Säure schmilzt bei 244° (corr.)[2]), die *β*-Säure bei 212 bis 213°. Die genannten Forscher haben indessen keine Versuche gemacht, experimentell aufzuklären, worauf diese Verschiedenheit beruht. Am nächsten liegt es anzunehmen, dass sich die normale Propylgruppe in dem einen Falle in Isopropyl umgelagert hat, während sie in dem anderen intact geblieben ist. Wenn dies wirklich der Fall ist, wäre, wie ich unten näher entwickeln werde, diese Beobachtung von einem gewissen Interesse für die Frage nach den Umlagerungen innerhalb der Propylgruppe. Ich habe deshalb eine Untersuchung vorgenommen, um die Constitution dieser Säuren zu erforschen. Die Cuminsäure und die Propylbenzoësäure wurde jede für sich sulfonirt und in resp. Sulfaminderivat übergeführt. Da bei den hierbei in Anwendung kommenden Reactionen die in Parastellung zu der Propylgruppe befindlichen Gruppe in keiner Weise verändert wird, war a priori anzunehmen, dass keine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattfinden würde — eine Voraussetzung, welche sich auch ganz bestätigte, indem die Derivate immerhin von einander verschieden waren.

m-Sulfocuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH(CH_3)_2 & (4)\\ SO_2OH & (3)\\ COOH & (1)\end{cases}$

Die Cuminsäure lässt sich in folgender Weise leicht und bequem sulfoniren. Ein kleines 5 g Schwefelsäureanhydrid enthaltendes Glaskölbchen wird unter gutem Abzug zerschmettert, und die zähe Krystallmasse mit Hülfe von zwei Tiegelzangen zerrissen und in ein, 5 g vorher geschmolzene und pulverisirte Cuminsäure enthaltendes Kölbchen eingetragen. Binnen kurzem beginnt die Mischung klebrig zu werden und allmählich geht sie in eine halbflüssige Masse über ohne dass Wärmeentwicklung wahrgenommen werden kann. Der Kolbeninhalt wird oft umgerührt und bleibt dann unbedeckt 24 Stunden stehen.

---

[1]) Jahresbericht für Chemie 1883, S. 1284 u. 1286. — Diese Berichte XVI, 2511 und 2512 (Ref.). Die Originalabhandlungen, welche ich nicht gesehen habe, sind im Americ. chem. Journ. 5, 149 und 161 wiederzufinden.

[2]) In Beilstein's Handbuch der org. Chemie, II. Aufl. wird dieser Schmelzpunkt zu 232° angegeben, was ohne Zweifel unrichtig ist.

Das Product stellt eine harte, äusserst zähe durchsichtige Masse dar. Beim Uebergiessen mit ziemlich viel Wasser tritt keine heftige Reaction ein, der grösste Theil geht ruhig in Lösung und etwas unangegriffene Cuminsäure wird in fester Form abgeschieden. Die Lösung, welche schön gelbgrün fluorescirt, wird auf Baryumsalz verarbeitet.

Das Baryumsulfocuminat, $C_3H_7 . C_6H_3 < \begin{matrix} SO_2O \\ COO \end{matrix} > Ba + H_2O$, ist ziemlich schwer löslich in sowohl heissem als kaltem Wasser. Die Lösung fluorescirt nicht. Das Krystallwasser entweicht noch nicht bei 130°. Aus 3.8 g Cuminsäure wurden 7 g Baryumsalz erhalten.

	Berechnet für $C_9H_{10} < \begin{matrix} SO_2O \\ COO \end{matrix} > Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	34.51	34.68 pCt.
H_2O (bei 170°)	4.53	4.26 »

Das saure Baryumsalz, $\left[C_3H_7 . C_6H_3 < \begin{matrix} SO_2O \\ COOH \end{matrix}\right]_2 Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$, ist in heissem Wasser viel leichter löslich als in kaltem und krystallisirt in schönen, langen, glänzenden Prismen. Das Krystallwasser entweicht nicht im Exsiccator, wohl aber beim Erhitzen auf 100—110°. Die Lösungen fluoresciren stark gelbgrün.

	Berechnet für $[C_{10}H_{11}O_2 . SO_2O]_2Ba + 4\frac{1}{2}H_2O$	Gefunden
Ba	19.46	19.34 pCt.
H_2O	11.51	11.39 »

Die freie Säure wird aus dem Baryumsalz beim Zusatz von Schwefelsäure erhalten. Um das Baryum vollständig auszufällen, muss man eine nicht unbeträchtliche grössere Menge Schwefelsäure als die berechnete zusetzen. Nach Verdunsten der stark fluorescirenden Lösung fast bis zur Trockniss, krystallisirt die Säure. Sie schmilzt unscharf bei 160° und erstarrt krystallinisch.

Sulfocuminsäuredichlorid, C_6H_3 (4) $CH(CH_3)_2$, (3) SO_2Cl, (1) $COCl$.

Das bei 170° getrocknete Kaliumsalz wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Phosphorpentachlorid zusammengerieben, die ölige Masse nach einigen Stunden mit Wasser versetzt und in Ruhe gelassen, bis sie erstarrte. Das Chlorid wurde dann aus Petroleumäther, worin es äusserst leicht löslich ist, krystallisirt und trat dabei in grossen, wohl ausgebildeten, stark lichtbrechenden, mehrflächigen Krystallen auf, die bei 55—56° schmolzen.

Die Verbindung erträgt langwieriges Kochen mit Wasser ohne zersetzt zu werden.

Ber. für $C_{10}H_{10}SClO_3$		Gefunden
C	42.71	42.97 pCt.
H	3.56	3.79 »
Cl	25.26	25.03 »

Sulfamincuminsäureamid, $C_6H_3\begin{cases}CH(CH_3)_2 & (4)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ CONH_2 & (1)\end{cases}$

Das Chlorid wurde mit stärkstem Ammoniak kurze Zeit gekocht. Dabei schmolz es gleich und ging bald in eine feste Masse über. Ein Theil geht dabei in Lösung, krystallisirt aber beim Erkalten aus. Das so erhaltene Amid ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus in schönen, rhombischen Tafeln, welche bei 225° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2SO_3$		Gefunden
N	11.57	11.65 pCt.

Sowohl dieses Amid als das unten beschriebene Isomere besitzen deutlich saure Eigenschaften und können mit den stärksten Basen Salze geben. Sie werden in verdünnter kalter Kalilauge äusserst leicht gelöst und beim Zusatze von Salzsäure oder Essigsäure ganz unverändert gefällt. Vermischt man das Amid mit starker Kalilauge zu einem Brei, so beginnt es gelöst zu werden, nach einigen Augenblicken erstarrt aber das Ganze zu einem festen, weissen Körper ohne dass eine Spur von Ammoniak frei gemacht wird.

Sulfamincuminsäure, $C_6H_3\begin{cases}CH(CH_3)_2 & (4)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ COOH & (1)\end{cases}$

Das Amid wurde mit Kalilauge (spec. Gewicht 1.30) angerührt und die Mischung im Wasserbade erwärmt, bis sie nicht weiter nach Ammoniak roch. Nach Verdünnen mit Wasser und Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure fiel die gebildete Sulfamincuminsäure aus. Sie ist in siedendem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in zolllangen, glänzenden Nadeln, welche bei 246° (corr.) schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{13}NSO_4$		Gefunden
C	49.38	49.44 pCt.
H	5.35	5.06 »
N	5.76	5.94 »
S	13.17	12.91 »

Vergleicht man nun diese Säure mit den von Remsen beschriebenen, so findet man, dass die Eigenschaften mit den von Remsen und Day für die »α-Sulfaminpropylbenzoësäure« angegebenen völlig

übereinstimmen bis auf den Schmelzpunkt, der nach ihrer Angabe bei 244° (corr.) liegt. Da indessen dieser kleinen Differenz keine Bedeutung beigemessen werden kann, muss man die beiden Säuren als identisch ansehen. Bei der Oxydation des β-Cymolsulfamids wird also die Sulfamincuminsäure gebildet, indem die normale Propylgruppe in Isopropyl umgelagert wird, während die in der Parastellung befindliche Methylgruppe zu Carboxyl oxydirt wird.

Die Darstellung der Derivate der Propylbenzoësäure geschah in ganz analoger Weise. Was die Propylbenzoësäure selbst betrifft, so wurde sie aus dem in einer früheren Mittheilung [1]) beschriebenen *p*-Acetopropylbenzol dargestellt, nach einem neuen, noch bequemeren Verfahren als ebenda mitgetheilt ist.

4 g Acetopropylbenzol wird mit einer Lösung von 7.8 g Kaliumpermanganat und 3.2 g Kaliumhydrat in 1 L Wasser gemischt und die Mischung wiederholt bei gewöhnlicher Temperatur umgeschüttelt. Nach 12—24 Stunden ist die Lösung entfärbt. Das niedergeschlagene Mangansuperoxyd filtrirt man ab und zieht unangegriffenes Keton mit Aether aus. Nach Ansäuern mit Chlorwasserstoffsäure extrahirt man die gebildete Säure mit Aether, während ein wenig Terephtalsäure ungelöst bleibt, filtrirt die ätherische Lösung und destillirt den Aether ab. Der Rückstand ist so gut wie reine Propylbenzoësäure.

m-Sulfopropylbenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2.CH_3 & (4)\\ SO_2OH & (3)\\ COOH & (1)\end{cases}$

verhält sich wie die entsprechende Cuminsäure. Die Lösungen fluoresciren jedoch nicht. Die freie Säure ist fest, krystallisirt aber schlecht und schmilzt unscharf. Sie ist äusserst leicht löslich in Alkohol und Wasser, unlöslich in Benzol.

Das Baryumsulfopropylbenzoat, $C_3H_7.C_6H_3<^{SO_2O}_{COO}>Ba + H_2O$, krystallisirt in schönen, plattgedrückten, langen Prismen oder spiessförmigen Nadeln, welche sowohl in warmem als kaltem Wasser ziemlich schwer löslich sind.

	Berechnet für $C_9H_{10}<^{SO_2O}_{COO}>Ba + H_2O$	Gefunden
Ba	34.51	34.24 pCt.
H_2O (bei 170°)	4.53	4.39 »

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2231.

Sulfopropylbenzoyldichlorid, $C_6H_3\begin{cases}CH_2CH_2CH_3 & (4)\\ SO_2Cl & (3)\\ COCl & (1)\end{cases}$

ist in Benzol und Petroleumäther sehr leicht löslich und krystallisirt bei freiwilligem Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, mehrflächigen, bei 42—43° schmelzenden Krystallen.

Ber. für $C_{10}H_{10}SCl_2O_3$		Gefunden
Cl	25.26	24.91 pCt.

Sulfaminpropylbenzamid, $C_6H_3\begin{cases}CH_2.CH_2CH_3 & (4)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ CONH_2 & (1)\end{cases}$

krystallisirt aus warmem Wasser beim Erkalten in wohl ausgebildeten, rhombischen Tafeln, welche bei 202—203° schmelzen.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2SO_3$		Gefunden
N	11.57	11.56 pCt.

Sulfaminpropylbenzoësäure, $C_6H_3\begin{cases}CH_2CH_2CH_3 & (4)\\ SO_2NH_2 & (3)\\ COOH & (1)\end{cases}$

ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in schönen, langen Nadeln. Wenn die Substanz fest in das Capillarrohr eingeführt wird, so schmilzt sie bei 212—213° (uncorr.) oder bei 216°. Lässt man aber den Körper im Rohr erstarren, so schmilzt er dann ein paar Grade höher bei resp. 214—215° (uncorr.) oder bei 217—218° (corr.).

Ber. für $C_{10}H_{13}NSO_4$		Gefunden
C	49.38	49.41 pCt.
H	5.35	5.60 »
N	5.76	5.83 »
S	13.17	13.30 »

Remsen und Keiser geben an, dass die »β-Sulfaminpropylbenzoësäure, welche sie durch die Oxydation des p-Dipropylbenzolsulfamids erhielten, aus heissem Wasser« in schönen, langen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 212—213° (corr.)[1]) krystallisirte. Es ist wohl nicht daran zu zweifeln, dass diese beiden Säuren trotz dieser Verschiedenheit in den Angaben über die Schmelzpunkte identisch sind. Wahrscheinlich erklärt sich die Differenz daraus, dass das Präparat der genannten Forscher noch eine Spur von unoxydirtem Amid enthielt, da die Oxydation nicht glatt verlief und die Säure durch Umkrystallisation von Amid gereinigt werden musste.

[1]) Jahresbericht 1883, 1287.

Aus dem Obigen geht hervor, dass die Verschiedenheit zwischen den beiden »Sulfaminpropylbenzoësäuren« Remsen's darauf beruht, dass die eine (Schmelzpunkt 244°) Isopropyl, die andere (212—213°) normales Propyl enthält. Alle beide sind aus normalen Propylderivaten gebildet worden, dadurch dass die in der Parastellung befindliche Seitenkette zu Carboxyl oxydirt worden ist. Da nun die Umlagerung in dem einen Falle, nicht aber in dem anderen eintritt und dies obwohl die Oxydation in den beiden Fällen auf vollkommen dieselbe Weise ausgeführt ist, so muss man daraus den wichtigen Schluss ziehen, dass die Umlagerung wenigstens nicht ausschliesslich von der Gegenwart der Carboxylgruppe, auch nicht von dem Oxydationsprocess selbst, sondern wesentlich von der Gruppe, welche zu Carboxyl oxydirt wird, abhängt. Dass die Umlagerung stattfindet, wenn Methyl, nicht aber wenn Propyl oxydirt wird, ist desto mehr bemerkenswerth, da die Reaction jedenfalls in die Zusammensetzung des Moleküls mehr eingreifend sein muss, wenn Propyl (3 Kohlenstoff- und 7 Wasserstoffatome!) als wenn Methyl (nur 1 Kohlenstoff- und 3 Wasserstoffatome!) oxydirt wird, und da nach der Angabe von Remsen und Keiser die Oxydation der Propylverbindung langsamer eintritt und schwieriger verläuft als die der Methylverbindung.

In der That kennt man auch einige andere Fälle, wo in Parastellung zu der Propylgruppe befindliche Seitenketten zu Carboxyl oxydirt worden sind, ohne dass eine Umlagerung innerhalb der Propylgruppe stattgefunden hat. *p*-Isopropylbenzol[1]), *p*-Dipropylbenzol[2]) und *p*-Acetopropylbenzol[3]) gehen bei der Oxydation in Propylbenzoësäure, Nitroacetopropylbenzol[3]) in Nitropropylbenzoësäure über. Umlagerung tritt somit nicht ein, wenn

$$CH_3 . CH_3 . CH_2 —,\ (CH_3)_2CH —\ \text{oder}\ CH_3CO —$$

zu Carboxyl oxydirt werden. Dagegen ist von allen den zahlreichen Fällen, die man kennt, wo Methyl in Carboxyl übergeführt worden ist, kein einziger bekannt, wo eine Umlagerung innerhalb der in Parastellung befindlichen Gruppe von Propyl in Isopropyl nicht gleichzeitig eingetreten ist.

Upsala. Universitätslaboratorium, im Juli 1889.

---

[1]) Paternò und Spica, diese Berichte X, 1746.
[2]) H. Körner, Ann. Chem Pharm. 286, 228.
[3]) O. Widman, diese Berichte XXI, 2231.

425. Arnold Reissert: Pyranilpyroïnsäure und Mesaconanilsäure.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXIII.]

(Eingegangen am 10. August.)

Im vorigen Jahre[1]) habe ich eine Reihe von Versuchen beschrieben, welche ich mit der von mir als Pyranilpyroïnsäure bezeichneten Verbindung von der Formel $C_{11}H_{11}NO_3$ angestellt hatte. Die Bildung dieser Säure aus der Anilidobrenzweinsäure,

$$C_6H_5NH.\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}.CO_2H\ ,$$
$$\underset{CH_2.CO_2H}{|}$$

welche beim Erhitzen der letzteren unter Abspaltung von Wasser vor sich geht, wurde bereits in einer früheren Notiz von Hrn. Ferd. Tiemann und mir beschrieben[2]).

Michael[3]) machte zuerst auf die ausserordentliche Aehnlichkeit aufmerksam, welche diese Säure resp. deren Anhydrid mit der aus Anilin und Citraconsäure entstehenden Mesaconanilsäure resp. dem um ein Molekül Wasser ärmeren Citraconanil besitzt[4]).

Die in der That sehr weitgehende Uebereinstimmung der erwähnten Substanzen gleicher Zusammensetzung, welche aus der weiter unten folgenden tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich ist, veranlasste mich, der von Michael ausgesprochenen Ansicht von der Identität derselben beizupflichten[5]).

Was nun die Constitution der in Rede stehenden Verbindungen anbetrifft, so hatte ich namentlich gestützt auf die Ergebnisse der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure dieser und dem aus ihr durch

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1362, 1380.

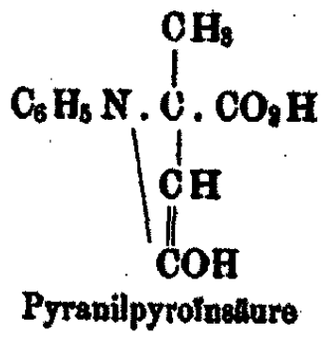
[2]) Diese Berichte XIX, 622.

[3]) Americ. Chem. Journ. IX, No. 3.

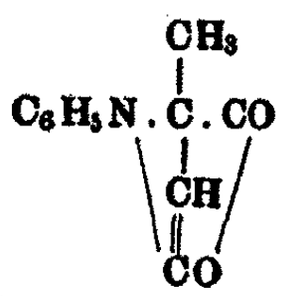
[4]) Gottlieb, welcher diese Verbindungen zuerst aus Citraconsäure und Anilin darstellte (Ann. Chem. Pharm. 77, 277, 280), betrachtete dieselben als wahre Abkömmlinge der Citraconsäure. Spätere Versuche (vergl. Ann. Chem. Pharm. 246, 116) haben gezeigt, dass die als Citraconanilsäure bezeichnete Substanz richtiger Mesaconanilsäure zu benennen ist, da sie bei der Spaltung mit Säuren oder Alkalien in Anilin und Mesaconsäure zerfällt.

[5]) Diese Berichte XXI, 1366.

Wasserabspaltung entstehenden lactonartigen inneren Anhydrid die folgenden aufgelösten Formeln beigelegt:

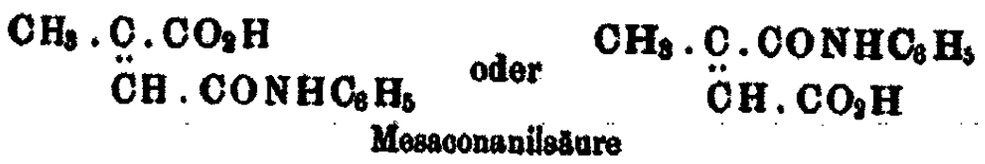


Pyranilpyroïnsäure



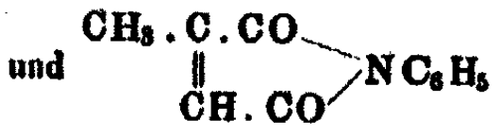
Pyranilpyroïnlacton.

Den aus Citraconsäure und Anilin entstehenden Körpern dagegen waren die folgenden Constitutionsformeln schon von Gottlieb[1]) zugeschrieben worden:



Mesaconanilsäure

und



Citraconanil.

Waren beide Säuren sowie ihre Anhydride mit einander identisch, so musste eine der beiden Formeln für dieselben falsch sein.

Da meine Oxydationsversuche mit der Pyranilpyroïnsäure zu Säuren führten, in denen der Anilinrest nachweislich nicht an das einer Carboxylgruppe angehörende Kohlenstoffatom gebunden ist, so zog ich daraus den Schluss, dass die Formel einer Mesaconanilsäure für die in Rede stehende Säure unmöglich richtig sein könne, und ich schrieb daher sowohl der aus Anilidobrenzweinsäure gewonnenen als auch der aus Anilin und Citraconsäure entstehenden Säure die oben für die Pyranilpyroïnsäure gegebene Formel zu.

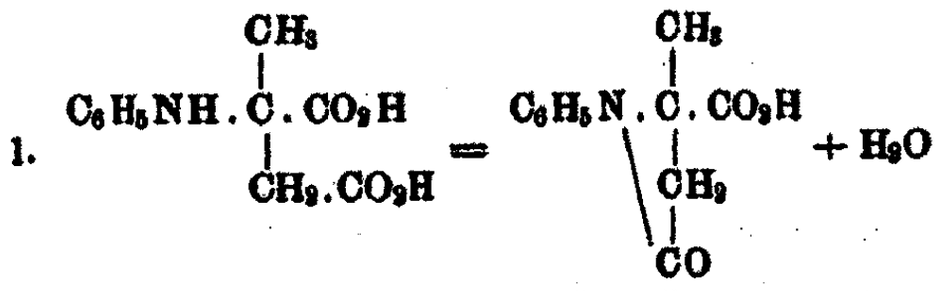
Die Bildung einer solchen Säure aus Anilin und einer ungesättigten Dicarbonsäure erschien nicht auffallend, da eine Addition von Anilin an derartige ungesättigte Säuren unter Bildung gesättigter Anilidosäuren bereits mehrfach beobachtet worden ist[2]). Ich nahm daher an, dass beim Erhitzen von Citraconsäure mit Anilin intermediär die Anilidobrenzweinsäure sich bilde:

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 77, 277, 280.

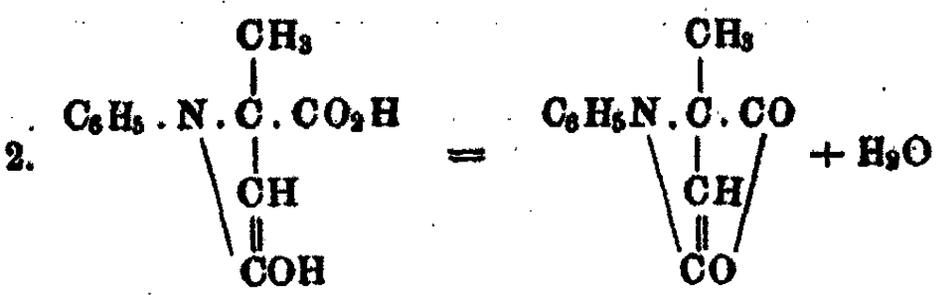
[2]) Vergl. Anschütz und Wirtz, Ann. Chem. Pharm. 239, 137; Anschütz und Reuter, diese Berichte XXI, 958.

und dass diese bei der hohen Reactionstemperatur die bekannte Umwandlung in Pyranilpyroïnlacton erleide, welche sich durch die folgenden Gleichungen ausdrücken lässt:

1.


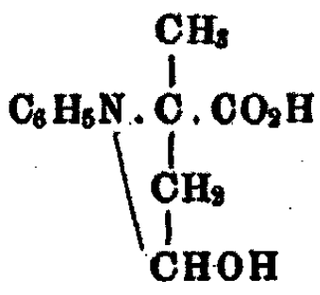
Pyranilpyroïnsäure.

Unter Umlagerung der Gruppe $CH_2.CO$ in $CH:COH$ konnte dann eine metamere Oxysäure entstehen, deren Lacton das Pyranilpyroïnlacton darstellte:

2.


Pyranilpyroïnlacton.

Der, wie bereits erwähnt, aus der Natur der Oxydationsproducte der Pyranilpyroïnsäure gewonnene Aufschluss über die Constitution derselben veranlasste mich, auch die bei der Reduction mit Leichtigkeit daraus entstehende Säure, welche sich von der Pyranilpyroïnsäure durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, als Dihydropyranilpyroïnsäure von der Constitution



anzusprechen.

Ich will hier gleich hervorheben, dass ich die Oxydation stets mit der aus Anilidobrenzweinsäure dargestellten Säure, die Reduction dagegen, welche zu einer späteren Zeit ausgeführt wurde, mit der aus Anilin und Citraconsäure gewonnenen Substanz vornahm, wozu ich bei der Annahme der Identität der auf diesen verschiedenen Wegen gewonnenen Säuren berechtigt zu sein glaubte.

Sogleich nach dem Erscheinen meiner Arbeiten hat sich Hr. *Anschütz zum Theil* in Gemeinschaft mit Hrn. Hensel veranlasst gesehen, die von mir ausgeführten Versuche einer Revision zu unterziehen, deren Resultate er in mehreren Abhandlungen niedergelegt hat [1]).

Nach vielen theilweise sehr sorgfältig durchgearbeiteten Versuchen gelangt Hr. Anschütz zu dem Schluss, die von mir untersuchte und als Pyranilpyroïnsäure bezeichnete Verbindung sei nichts anderes als Mesaconanilsäure, eine Ansicht, die, wie ich gleich bemerken will, durch meine erneuten Versuche nicht bestätigt worden ist.

Die Arbeiten des Hrn. Anschütz zerfallen in zwei Theile:

1. Oxydation der Mesaconanilsäure, wobei Hr. Anschütz constatirt, dass der Anilinrest nur mit einer 2 Kohlenstoffatome enthaltenden Gruppe dem Oxalyl, $CO.CO_2H$, verbunden bleibt, dass sich also hierbei Oxanilsäure, $C_6H_5NH.CO.CO_2H$, bildet.

2. Die Reduction der Mesaconanilsäure, wobei sich Brenzweinanilsäure bildet, und die Einwirkung von Brom auf diese Säure.

Hr. Anschütz giebt nicht an, auf welchem Wege er die zu seinen Versuchen verwendete Mesaconanilsäure erhielt, doch zweifle ich nicht daran, dass er sie aus Citraconsäure resp. Citraconsäureanhydrid und Anilin darstellte.

Die Versuche des Hrn. Anschütz stehen in directem Widerspruch mit meinen Beobachtungen, ein Widerspruch, den Hr. Anschütz nur dadurch aufklären zu können glaubt, dass er meine Versuche, soweit sie mit seinen Ansichten nicht übereinstimmen, entweder mit Stillschweigen übergeht oder ihre Richtigkeit leugnet.

Während also Hr. Anschütz einerseits nicht Anstand nimmt, meine Beobachtungen zu verwerfen, weil sie seinen Anschauungen nicht gerecht werden, zeigt er andererseits ein unerschütterliches Vertrauen in eine von mir ausgesprochene Ansicht, nämlich in die von mir angenommene Identität der Producte, welche aus Anilidobrenzweinsäure einerseits und aus Anilin und Citraconsäure andererseits entstehen. Und doch lag bei dem Widerspruch, den unsere beiderseitigen Versuche aufweisen, die Erklärung ausserordentlich nahe, dass wir nicht dieselben Substanzen in Händen hatten.

Hätte Hr. Anschütz sich der Mühe unterzogen, auch die aus Anilidobrenzweinsäure entstehende Pyranilpyroïnsäure zum Ausgangs

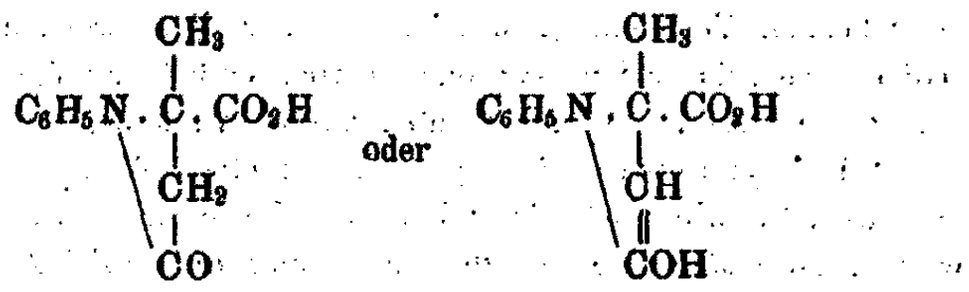
---

[1]) Anschütz, Ann. Chem. Pharm. **246**, 115; diese Berichte XXI, 3252, XXII, 731; Anschütz und Hensel, Ann. Chem. Pharm. **248**, 269.

punkte seiner Versuche zu machen, so hätte er die einfache Erklärung für die Verschiedenheit unserer Beobachtungen gefunden, welche nicht in der Unrichtigkeit meiner Versuche, sondern einfach in der Nichtidentität der nach den mehrfach erwähnten verschiedenen Methoden dargestellten Säuren gleicher Zusammensetzung liegt.

Bei der Fortführung meiner Arbeit über Pyranilpyroïnsäure ist es mir gelungen, die hier behandelten Verhältnisse aufzuklären. Die experimentellen Daten sind weiter unten aufgeführt und seien hier zunächst die hauptsächlichsten Ergebnisse meiner erneuten Untersuchungen zusammengestellt. Dieselben lassen sich in folgende Punkte fassen:

1. Meine frühere Ansicht von der Identität der Pyranilpyroïnsäure und der aus Citraconsäure und Anilin entstehenden Säure, welche zuerst von Michael befürwortet wurde, ist irrig. Die aus Anilidobrenzweinsäure beim Erhitzen entstehende Säure ist die von mir als Pyranilpyroïnsäure bezeichnete Verbindung von der Constitution:



Aus Citraconsäure und Anilin dagegen bildet sich ein Körper, welchem aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel einer Mesaconanilsäure,

$$CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H \quad \text{oder} \quad CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO . NHC_6H_5$$
$$\overset{\cdot\cdot}{C}H . CONHC_6H_5 \qquad\qquad \overset{\cdot\cdot}{C}H . CO_2H$$

zukommt.

2. Bei der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure mit Kaliumpermanganat entsteht neben Oxanilsäure die schon früher eingehend beschriebene Anilbernsteinsäure,

$$C_6H_5N : \overset{\cdot\cdot}{C} . CO_2H$$
$$\overset{\cdot\cdot}{C}H_2 . CO_2H$$

welche leicht unter Abspaltung von Kohlensäure β-Anilpropionsäure, $C_6H_5N : CH . CH_2 . CO_2H$, liefert.

Aus der Säure, welche sich aus Anilin und Citraconsäure bildet, entsteht dagegen bei der Oxydation nur eine stickstoffhaltige Säure, die Oxanilsäure,

$$C_6H_5NH . CO . CO_2H.$$

3. Die bei der Reduction der Mesaconanilsäure entstehende Verbindung, welche früher von mir als Dihydropyranilpyroïnsäure bezeichnet wurde, ist nichts anderes als Brenzweinanilsäure,

$$CH_3.CH.CO_2H \quad \text{oder} \quad CH_3.CH.CO.NHC_6H_5$$
$$CH_2.CO.NHC_6H_5 \qquad\qquad CH_2.CO_2H$$

Bei der Einwirkung von Brom bildet diese Säure die Brenzwein-*p*-bromanilsäure. Die Bezeichnung Monobromdesoxypyranilpyroïnsäure ist mithin aus der Literatur zu streichen. Die aus der gebromten Säure erhaltene sogen. Desoxypyranilpyroïnsäure war nichts anderes als wasserhaltige Brenzweinanilsäure.

Hier liegt also, wie ich mich beeile zu constatiren, ein Irrthum meinerseits vor, den Hr. Anschütz durch seine Versuche aufgedeckt hat. Veranlasst wurde meine falsche Auffassung der in Rede stehenden Substanzen erstens, wie schon erwähnt, durch die Annahme, dass die zu den Reductionsversuchen verwendete Säure Pyranilpyroïnsäure sei, und zweitens durch die Eigenschaften der bei der Entbromung der Brenzwein-*p*-bromanilsäure entstehenden Verbindung, welche von der Brenzweinanilsäure verschieden zu sein schien, während sie thatsächlich mit dieser identisch ist, wie ich das weiter unten näher ausgeführt habe.

Wird Pyranilpyroïnsäure ganz in derselben Weise der Reduction unterworfen, wie das früher bei der Mesaconanilsäure beschrieben wurde, so findet eine völlige Aufspaltung des Moleküls statt unter Bildung von Kohlensäure, Anilin und einer geringen Menge einer stickstofffreien Säure, welche entweder Buttersäure oder Isobuttersäure ist.

4. Das früher als Phenylhydrazid der Pyranilpyroïnsäure beschriebene Product entsteht sowohl aus dem Lacton dieser Säure, als auch aus dem Anhydrid der Mesaconanilsäure. Seine Constitution ist noch nicht mit Sicherheit festgestellt, doch ist es keinenfalls als ein Anilid oder Phenylhydrazid anzusehen, da es beim Kochen mit Alkalien nicht unter Aufnahme von Wasser resp. unter Abspaltung von Anilin oder Phenylhydrazin in eine Säure übergeht, sondern einen indifferenten Körper von veränderten Eigenschaften bildet.

1. Vergleichung der Pyranilpyroïnsäure und des Pyranilpyroïnlactons mit der Mesaconanilsäure und dem Citraconanil.

Die Aehnlichkeiten und Verschiedenheiten der erwähnten Substanzen werden am besten aus den unten folgenden Nebeneinanderstellungen ersichtlich sein; ich will nur vorausschicken, dass neben den zwar geringen, aber doch deutlichen Verschiedenheiten dieser Körper, wie sie sich aus den Tabellen ergeben, die durchaus abweichenden Ergebnisse der Oxydation und der Reduction dazu geführt haben, die Nichtidentität derselben festzustellen.

	Mesaconanilsäure, $C_{11}H_{11}NO_3$ = $CH_3.C.CO_2H$ ‖ $CH.CONHC_6H_5$ oder $CH_3.C.CONHC_6H_5$ ‖ $CH.CO_2H$	Pyranilpyroïnsäure, $C_{11}H_{11}NO_3$ = $C_6H_5N.\dot{C}(CH_3).CO_2H$ CH_2 CO oder $C_6H_5N.\dot{C}(CH_3)$ CH ‖ COH
Aeussere Eigenschaften	Wird aus alkalischer Lösung durch Mineralsäuren als rein weisse, mikrokrystallinische Masse gefällt. Lässt sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen. Aus Alkohol krystallisirt sie auf Zusatz von Aether allmählich in zarten, weissen Kryställchen, die sich im feuchten Zustande leicht hellroth färben.	Fällt aus alkalischer Lösung auf Zusatz von Mineralsäuren als weisse, kaum krystallinische, kalkähnliche Masse. Beim Trocknen bei 100° tritt theilweise Zersetzung und Braunfärbung ein. Sie lässt sich nur sehr schwer und unter grossen Verlusten aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren und bildet alsdann kleine, schwach gefärbte Nädelchen.
Schmelzp.	175°	165°
Silbersalz	Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$, bildet eine unkrystallinische weisse Masse, welche selbst unter Lichtabschluss nicht ohne Zersetzung im Vacuum getrocknet werden konnte.	Das Silbersalz, $C_{11}H_{10}NO_3Ag$, ist kaum krystallinisch, rein weiss und lässt sich unter Ausschluss des Lichtes im Vacuum trocknen. Ag gef. 34.81, ber. 34.61 pCt.

	Citraconanil, $C_{11}H_9NO_2$ = $CH_3.C.CO$ ‖ $CH.CO$ $>N.C_6H_5$	Pyranilpyroïnlacton, $C_{11}H_9NO_2$ = $C_6H_5N.\dot{C}(CH_3).CO$ CH ‖ $C-O$
Aeussere Eigenschaften	Bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt schwach gelbliche, lange, zerbrechliche Nadeln, löst sich leicht in starkem Alkohol, fast gar nicht in Wasser.	Krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in farblosen, verfilzten, dünnen Nadeln, löst sich äusserst leicht in Alkohol, schwer in Wasser.
Schmelzp.	98°	96°

2. Oxydation der Pyranilpyroïnsäure und der Mesaconanilsäure.

Die Oxydation der Pyranilpyroïnsäure mit Kaliumpermanganat ist bereits früher[1]) von mir beschrieben worden. Um jede Erwärmung bei der Darstellung der hierbei entstehenden Säuren zu vermeiden, wurde das Verfahren folgendermaassen modificirt. Der nach der früheren Beschreibung erhaltene grüne Niederschlag des Kupfersalzes wurde nicht, wie früher angegeben, bei 100° getrocknet, sondern noch feucht in kaltem Wasser suspendirt, durch Schwefelwasserstoff zersetzt und das Filtrat vom Schwefelkupfer mit Aether häufig extrahirt. Es resultirte alsdann nach dem Verdunsten des Aethers eine gelbliche Krystallmasse, in der sich die glänzenden, durchsichtigen Krystalle der gebildeten Oxanilsäure leicht von den undurchsichtigen, gelblichen Formen der Anilbernsteinsäure unterscheiden liessen.

Das entstandene Säuregemisch wurde im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Eine Analyse desselben ergab folgende Zahlenwerthe, welche einem Gemenge von Oxanilsäure und Anilbernsteinsäure entsprechen.

	Ber. für $C_8H_7NO_3$	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO_4$
C	58.18	57.60	57.97 pCt.
H	4.24	4.57	4.35 »
N	8.48	8.01	6.76 »

Das weisse Kupfersalz, welches aus diesem Säuregemisch durch Auflösen in Wasser und Fällen mit Kupfersulfat dargestellt wurde, ergab:

	Ber. für $C_8H_6NO_3Cu$	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_8NO_4Cu$
Cu	16.20	14.08	13.34 pCt.

Das Salz war bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum getrocknet worden.

Aus den angeführten Analysenzahlen geht in Uebereinstimmung mit den früher von mir erhaltenen Resultaten hervor, dass bei der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure ausser Oxanilsäure noch eine zweite Säure gebildet wird, deren Kupfersalz einen niedrigeren Procentgehalt an Kupfer zeigt als das oxanilsaure Kupfer. Dieser zweiten Säure muss daher ein höheres Moleculargewicht zukommen.

Um die entstandenen Säuren von einander zu trennen, wurde das Gemisch mit einer zur vollständigen Lösung desselben unzureichenden Menge Benzol gekocht. Auf diese Weise konnten drei Fractionen erhalten werden:

A ungelöst bleibend,
B beim Erkalten der Benzollösung krystallisirend,
C nach längerem Stehen der vom Niederschlag B abfiltrirten Benzollösung allmählich ausfallend.

[1]) Diese Berichte XXI, 1370.

Der ungelöst gebliebene Theil A erwies sich nach dem Umkrystallisiren aus Benzol, wobei er in Blättchen von aussergewöhnlichem Glanz und dem Schmelzpunkt 149—150° erhalten wurde, als reine Oxanilsäure. Eine mit Natronlauge genau neutralisirte Lösung dieser Säure lieferte mit Kupfersulfat einen grünen Niederschlag, dessen Analyse den folgenden, auf das basisch-oxanilsaure Kupfer stimmenden Kupfergehalt gab:

Ber. für $C_8H_6NO_3CuOH$		Gefunden
Cu	25.94	26.16 pCt.

Die Analyse der freien Säure gab folgende auf die Formel der Oxanilsäure stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_8	96	58.18	58.02 pCt.
H_7	7	4.24	4.78 »
N	14	8.48	8.87 »
O_3	48	29.10	— »
	165	100.00	

Die zum Vergleich auf synthetischem Wege aus Oxalsäure und Anilin dargestellte Oxanilsäure, welche denselben Schmelzpunkt von 149—150° zeigte, krystallisirte aus Benzol nicht in glänzenden Blättchen, sondern in seideglänzenden, verfilzten Nädelchen, ein Unterschied, der wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der Concentration der Lösungen zu erklären ist.

Die Säure B, welche in kleinen, glanzlosen Nadeln krystallisirt war und einen ungenauen, zwischen 145 und 150° liegenden Schmelzpunkt zeigte, war, wie aus der Analyse hervorgeht, ein Gemenge von Oxanilsäure und Anilbernsteinsäure:

Ber. für $C_8H_7NO_3$		Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9NO_4$
C	58.18	57.87	57.97 pCt.
H	4.24	4.59	4.35 »
N	8.48	8.00	6.76 »

Die nach dem Abfiltriren von B in zarten, gelblichen Kryställchen anschiessende Substanz, welche oben mit C bezeichnet wurde, stellte endlich die reine Anilbernsteinsäure dar:

	Theorie		Versuch
C_{10}	120	57.97	57.42 pCt.
H_9	9	4.35	4.58 »
N	14	6.76	7.40 »
O_4	64	30.92	— »
	207	100.00	

Die Säure schmolz bei 151—152°. Abweichend von meiner früheren Beschreibung, nach welcher sie in glänzenden Blättchen kry-

stallisiren soll, wurde sie, wie erwähnt, in gelblichen, glanzlosen Kryställchen erhalten. Die früher beschriebene Säure war jedenfalls durch die stark glänzenden Blättchen der Oxanilsäure verunreinigt; eine Beimengung dieser Säure würde die Analysenzahlen nur wenig beeinflussen.

Das primäre anilbernsteinsaure Kupfer, dargestellt durch Versetzen der wässerigen Lösung der Säure mit Kupfersulfat, ergab:

	Ber. für $C_{10}H_8NO_4Cu$	Gefunden
Cu	13.38	13.33 pCt.

Das secundäre Kupfersalz, aus der mit Natronlauge genau neutralisirten Lösung erhalten, lieferte:

	Ber. für $C_{10}H_7NO_4Cu$	Gefunden I.	Gefunden II.
Cu	23.63	23.73	23.80 pCt.

Da ein Versuch, aus der synthetisch dargestellten Oxanilsäure ein Natronsalz mit einem grösseren Natriumgehalt als dem für die Formel $C_8H_6NO_3Na$ berechneten zu erhalten, fehlschlug (gefunden 12.17 pCt. und 12.21 pCt. Natrium; berechnet 12.30 pCt.), so wurde das schon früher beschriebene secundäre anilbernsteinsaure Natron nochmals dargestellt und bei der Analyse desselben wurden folgende Werthe erhalten:

	Ber. für $C_{10}H_7NO_4Na_2$	Gefunden
Na	18.33	17.87 pCt.

Ich war früher nicht im Stande gewesen, ein primäres Baryumsalz der Anilbernsteinsäure zu gewinnen. Die Ursache hiervon zeigte sich bei einem neuerlichen Versuch, dieses Salz darzustellen. Der aus reiner Anilbernsteinsäure und Baryumchlorid erhaltene Niederschlag, welcher nicht krystallinisches Aussehen zeigte, gab beim Trocknen im Exsiccator beträchtliche Mengen Kohlensäure ab, was an einem daneben gestellten Schälchen mit Barytwasser erkannt wurde.

Die Richtigkeit der Formel $C_{10}H_9NO_4$ für die Säure, welche neben Oxanilsäure bei der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure entsteht, war also durch meine neuen Versuche bestätigt; es blieb nur noch übrig, die Frage nach der Constitution dieser Säure einer erneuten Prüfung zu unterziehen.

Noch ehe Hr. Anschütz es unternahm, meine Versuche nachzuarbeiten, hat er die von mir aufgestellte Formel der Anilbernsteinsäure

$$C_6H_5.N:\begin{matrix}C.CO_2H\\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$$

durch diejenige einer isomeren Oxanilessigsäure:

$$\begin{matrix}CO.CONHC_6H_5\\ CH_2.CO_2H\end{matrix}$$

ersetzen zu müssen geglaubt.

Meine Beweisführung beruhte auf der eigenthümlichen Umwandlung, welche das primäre anilbernsteinsaure Kupfer beim Erhitzen erleidet, wobei es unter Kohlensäureabspaltung in β-anilpropionsaures Kupfer übergeht:

$$(C_{10}H_8NO_4)_2Cu = (C_9H_8NO_2)_2Cu + 2CO_2.$$

Bei der Wichtigkeit dieser Reaction habe ich dieselbe nochmals genau geprüft und dabei meine früheren Beobachtungen lediglich bestätigt gefunden.

Der Versuch wurde in folgender Weise angestellt:

In einem Erlenmeyer'schen Kölbchen wurde eine gewisse Menge primäres anilbernsteinsaures Kupfer abgewogen, das Kölbchen dann einerseits mit einer Flasche, die mit Barytwasser gefüllt war, andererseits mit einem Kaliapparat verbunden und dann Luft hindurch gesaugt, während das Kölbchen im Wasserbade auf 100° erhitzt wurde. Es entstand sehr bald ein starker Niederschlag von Baryumcarbonat. Als derselbe sich nicht mehr zu vermehren schien, wurde das Barytwasser durch eine neue Portion ersetzt, und als nun kein Niederschlag mehr eintrat, galt die Reaction für beendet. Das Kölbchen wurde nun wieder gewogen und so der Gewichtsverlust bestimmt, den das Salz erlitten hatte. Andererseits wurde der rasch abfiltrirte kohlensaure Baryt in das Sulfat verwandelt und aus dem Gewicht desselben die entwickelte Kohlensäure berechnet. Endlich wurde mit dem resultirenden Kupfersalz eine Kupferbestimmung ausgeführt. Die hierbei erhaltenen Werthe sind die folgenden:

1. Gewichtsverlust bei Verwandlung des Salzes $(C_{10}H_8NO_4)_2Cu$ in $(C_9H_8NO_2)_2Cu$:

Berechnet	Gefunden
18.51	18.35 pCt.

2. Kohlensäure aus der oben gegebenen Umwandlungsgleichung berechnet und durch Bestimmung des gebildeten Baryumsulfats ermittelt:

	Berechnet	Gefunden
CO_2	18.51	18.73 pCt.

3. Kupferbestimmung im zurückbleibenden Salz, berechnet auf die Formel $(C_9H_8NO_2)_2Cu$:

	Berechnet	Gefunden
Cu	16.36	16.19 pCt.

Aus dem Kupfersalz wurde alsdann die freie β-Anilpropionsäure gewonnen, welche aus Wasser und Benzol in kleinen, glanzlosen Nädelchen vom Schmelzpunkt 153° krystallisirte. Diese Säure konnte nur in geringer Menge erhalten werden, so dass eine sorgfältige Reinigung nicht ausgeführt werden konnte, doch stimmen die Analysenzahlen annähernd mit den früher für die Formel $C_9H_9NO_2 + \frac{1}{2}$ aq berechneten überein:

	Theorie		Versuch I[1]).	II.	
C_9	108	62.79	62.49	63.05	pCt.
H_{10}	10	5.81	5.92	5.60	»
N	14	8.14	8.44	—	»
$O_2{}^1/_2$	40	23.26	—	—	»
	172	100.00			

Das aus der freien Säure dargestellte Kupfersalz zeigte in Uebereinstimmung mit meinen früheren Angaben nach dem Trocknen im Vacuum einen Wassergehalt, welcher der Formel $(C_9H_8NO_2)_2Cu + aq$ entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Cu	15.64	15.62 pCt.

Da die Anilbernsteinsäure in wässeriger Lösung Kaliumpermanganat sofort reducirt, was die Oxanilsäure nicht thut, so war anzunehmen, dass diese letztgenannte Säure als das Endproduct der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure anzusehen sei. Um diese Annahme zu controlliren, wurde eine neutrale Lösung von Pyranilpyroïnsäure mit Kaliumpermanganat versetzt, bis die Lösung längere Zeit deutlich roth gefärbt blieb. Nach der Reduction des überschüssig zugesetzten Permanganats durch Alkohol wurde alsdann in üblicher Weise das primäre Kupfersalz des Oxydationsproductes dargestellt und constatirt, dass dasselbe reines oxanilsaures Kupfer war. Eine Kupferbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Cu	16.20	16.05 pCt.

An dieser Stelle sei bemerkt, dass weder bei dem auf diesem Wege gewonnenen noch bei dem synthetisch dargestellten normalen Kupfersalz der Oxanilsäure ein Wassergehalt von $^1/_4$ Mol. aq, wie Anschütz[2]) angiebt, gefunden werden konnte. Die im Vacuum bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Salze verloren beim Erhitzen auf 100° nicht mehr an Gewicht und gaben Zahlen, welche auf die Formel des wasserfreien Salzes stimmten.

Nachdem durch die beschriebenen Versuche der Verlauf der Oxydation der Pyranilpyroïnsäure von neuem klargestellt war, wandte ich mich der Untersuchung der Oxydationsproducte der Mesaconanilsäure zu.

Die Oxydation wurde ganz in derselben Weise ausgeführt, wie oben für die Pyranilpyroïnsäure angegeben wurde. Hierbei zeigte sich der Unterschied, dass die Oxydationsflüssigkeit in den meisten Fällen nach Zusatz der bei der Pyranilpyroïnsäure angegebenen Menge Per-

[1]) Früher erhalten.

[2]) Diese Berichte XXII, 743.

manganat (18 g auf 10 g Säure) schon dauernd roth gefärbt war. In einer solchen Lösung konnte keine Anilbernsteinsäure enthalten sein, da dieselbe Permanganatlösungen sofort entfärbt.

Es wurde daher die Menge des Oxydationsmittels auf etwa $^2/_3$ herabgesetzt, wobei ein geringer Theil der Mesaconanilsäure unverändert blieb. Das aus der filtrirten Flüssigkeit auf dem bei der Pyranilpyroïnsäure beschriebenen Wege dargestellte weisse Kupfersalz erwies sich auch in diesem Falle, wie die Analyse zeigte, als reines oxanilsaures Kupfer:

	Theorie		Versuch
C_{16}	192	49.05	48.78 pCt.
H_{12}	12	3.07	3.47 »
N_2	28	7.15	— »
O_6	96	24.53	— »
Cu	63.4	16.20	16.27 »
	391.4	100.00	

Der von Anschütz aus seinen Oxydationsversuchen mit der Mesaconanilsäure gezogene Schluss, dass die beiden von mir dargestellten Säuren, die Anilbernsteinsäure und die β-Anilpropionsäure mit der Oxanilsäure identisch seien, ist durch die vorstehend beschriebenen Untersuchungen als unrichtig nachgewiesen worden. Die Verschiedenheiten der in Rede stehenden Substanzen werden am deutlichsten aus der folgenden tabellarischen Zusammenstellung ersichtlich sein.

Oxanilsäure $C_6H_5.NH.CO.CO_2H$	Anilbernsteinsäure $C_6H_5.N:C.CO_2H$ $CH_2.CO_2H$	β-Anilpropionsäure $C_6H_5N:CH.CH_2.CO_2H$
Krystallisirt aus Benzol in stark glänzenden Blättchen oder seidenglänzenden Nadeln, aus Wasser in wasserhaltigen Nadeln, ist in Benzol schwerlöslich.	Krystallisirt aus Benzol in glanzlosen gelblichen Kryställchen, ist in Benzol sehr leicht löslich.	Krystallisirt aus Wasser und Benzol in kleinen glanzlosen Nädelchen.
Schmp. 149—150°	151—152°	153°
Das primäre Kupfersalz ist weiss, bei 100° unveränderlich, krystallisirt wasserfrei. Cu gef. 16.16 pCt.	Das primäre Kupfersalz ist schwach bläulichgrün gefärbt, giebt bei 100° Kohlensäure ab. Cu gef. 13.33 pCt.	Das Kupfersalz ist weiss, krystallisirt mit 1 Mol. Wasser, das bei 100° entweicht. Cu gef. 15.62 pCt.

Oxanilsäure $C_6H_5.NH.CO.CO_2H$	Anilbernsteinsäure $C_6H_5.N:C.CO_2H$ $CH_2.CO_2H$	β-Anilpropionsäure $C_6H_5N:CH.CH_2.CO_2H$
Das basische Kupfersalz ist grün. Cu gef. 26.16 pCt.	Das secundäre Kupfersalz ist grün mit einem Stich ins gelbliche. Cu gef. 23.77 pCt.	—
Ein secundäres Natronsalz existirt nicht.	Das secundäre Natronsalz fällt aus alkalisch-alkoholischer Lösung aus. Na gef. 17.37 pCt.	—
Giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt Oxanilid vom Schmelzpunkt 245°.	Giebt beim Erhitzen über den Schmelzpunkt γ-Ketodihydrochinolin vom Schmelzpunkt 235°.	Verhält sich gleich der Anilbernsteinsäure.

3. Reduction der Pyranilpyroïnsäure und der Mesaconanilsäure.

Die Reduction der Pyranilpyroïnsäure mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung führte, wie schon kurz erwähnt wurde, zu einem gänzlichen Zerfall des Moleküls dieser Säure. Beim Kochen der Reductionsflüssigkeit entwickelten sich beträchtliche Mengen von Kohlensäure. Die vom Zink abfiltrirte Lösung wurde nach dem Abstumpfen des grössten Theils der Essigsäure mit Aether extrahirt, welcher fast nur essigsaures Anilin aufnahm. Daneben wurde aus der ätherischen Lösung eine geringe Menge einer Säure erhalten, welche flüssig war und stark nach Buttersäure roch. Die Schwerlöslichkeit in Wasser, welche die Säure zeigte, legt die Wahrscheinlichkeit nahe, dass hier Isobuttersäure vorlag, doch reichte die äusserst geringe Menge der erhaltenen Substanz zur näheren Untersuchung nicht aus. Auch aus der wässerigen, mit Aether extrahirten Lösung konnte kein fassbares Product isolirt werden.

Ganz anders wie die Pyranilpyroïnsäure verhält sich die Mesaconanilsäure bei der Reduction mit Zinkstaub und Essigsäure. Wie bereits früher mitgetheilt wurde, entsteht hierbei eine Säure von der Formel $C_{11}H_{13}NO_3$, also eine Substanz, welche 2 Atome Wasserstoff mehr enthält als die Mesaconanilsäure.

Von der falschen Voraussetzung ausgehend, dass die der Reduction unterworfene Säure Pyranilpyroïnsäure sei, habe ich dieses Reductionsproduct als Dihydropyranilpyroïnsäure bezeichnet. Anschütz und

Hensel[1]) wiesen die Identität dieser Substanz mit der Brenzweinanilsäure:

$$CH_3.CH.CONHC_6H_5 \quad \text{oder} \quad CH_3.CH.CO_2H$$
$$CH_2.CO_2H \qquad\qquad CH_2.CONHC_6H_5$$

nach, und ich fand ihre Resultate bei einer Wiederholung der von mir zuerst ausgeführten Versuche bestätigt.

Der als Dihydropyranilpyroïnlacton bezeichnete Körper ist identisch mit dem seit lange bekannten Brenzweinanil.

Zum Vergleich habe ich die in Rede stehenden Substanzen auch aus Brenzweinsäure und Anilin dargestellt und die Voraussetzung ihrer Identität mit den aus Mesaconanilsäure erhaltenen Körpern bestätigt gefunden.

Die Einwirkung von Brom auf Brenzweinanilsäure wurde auch schon früher von mir beschrieben, doch habe ich damals dieser Reaction eine falsche Bedeutung beigelegt, welche veranlasst wurde durch die scheinbar von der Brenzweinanilsäure abweichenden Eigenschaften der durch Entbromung aus dem Bromproduct gewonnenen Substanz.

Die Bromirung der Brenzweinanilsäure verläuft, wie Anschütz und Hensel fanden und wie meine neuerlichen Versuche bestätigen, ganz in normaler Weise, d. h. das Brom tritt substituirend in den Benzolkern des Anilins ein. Die Flüssigkeit enthält Bromwasserstoff, was ich früher übersehen habe. Nicht bestätigt fand ich die von Anschütz und Hensel aufgestellte Behauptung, dass sich gleichzeitig bei dieser Reaction Tribromanilin in beträchtlicher Menge bilde, wenigstens wird, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur in wässeriger Lösung mit Bromwasser arbeitet, ein in Natronlauge vollständig löslicher Körper, d. h. reine Brenzwein-*p*-bromanilsäure gebildet. Dies wurde durch folgenden quantitativ ausgeführten Versuch bewiesen:

2.07 g Brenzweinanilsäure wurden in wässeriger Lösung allmählich mit 82 ccm 2procentigem Bromwasser unter Umschütteln versetzt. Einige hierauf zugesetzte Tropfen Bromwasser wurden nicht mehr entfärbt. Der Theorie nach sollen 80 ccm einer solchen Bromlösung verbraucht werden. Der bromhaltige Niederschlag wog 2.8 g, berechnet 2.86 g, und löste sich mit geringer Trübung in Natronlauge auf.

Die Analyse der mehrfach aus Wasser oder verdünntem Alkohol umkrystallisirten Säure ergab folgende Werthe:

	Theorie		Versuch
C_{11}	132	46.15	45.77 pCt.
H_{12}	12	4.20	4.43 »
N	14	4.89	— »
O_3	48	16.78	— »
Br	80	27.98	— »
	286	100.00	

[1]) Ann. Chem. Pharm. 248, 269.

Wiederholte Versuche zur Bestimmung des Schmelzpunktes der Säure zeigten denselben stets bei 165° liegend an, wie ich das auch früher bei der damals irrthümlich als Bromdesoxypyranilpyroïnsäure bezeichneten Substanz angab.

Die Herren Anschütz und Hensel fanden den Schmelzpunkt der Brenzwein-*p*-bromanilsäure bei 158—158.5° und erklären die Nichtübereinstimmung dieser Zahl mit der von mir gefundenen dadurch, dass sie behaupten, ich gäbe stets die Schmelzpunkte um einige Grade zu hoch an. Die letztere Behauptung, welche dazu dienen soll, das Vertrauen in die von mir gemachten Beobachtungen zu erschüttern, weise ich entschieden zurück. Das zu allen von mir ausgeführten Schmelzpunktbestimmungen benutzte Thermometer war ein Normalthermometer, welches durch Vergleich mit mehreren anderen Thermometern regulirt und für richtig erkannt war. Ich erkläre vielmehr die Verschiedenheit in den Schmelzpunkten dadurch, dass die Herren Anschütz und Hensel ihre Säure nicht genügend gereinigt haben.

Wird die Brenzwein-*p*-bromanilsäure in Gestalt ihres Natronsalzes in wässeriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam behandelt, so wird das Brom eliminirt und es entsteht eine Säure, welche ich früher als krystallwasserhaltige Desoxypyranilpyroïnsäure ansah, während ich in der That unreine Brenzweinanilsäure in Händen hatte. Diese irrthümliche Auffassung rührte daher, dass die auf dem genannten Wege gewonnene Brenzweinanilsäure sehr hartnäckig Wasser zurückhält, obgleich sie in reinem Zustande wasserfrei krystallisirt. So fand ich auch jetzt wieder bei der durch mehrmaliges Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Säure gereinigten Verbindung Zahlen, welche auf die früher angegebene Formel $C_{11}H_{11}NO_2 + 1^1/_2$ aq resp. $C_{11}H_{13}NO_3 + {}^1/_2$ aq stimmen:

		Theorie	Versuch
C_{11}	132	61.11	61.42 pCt.
H_{14}	14	6.48	6.92 »
N	14	6.48	— »
$O_{3^1/_2}$	56	25.93	— »
	216	100.00	

Erst durch häufiges Umkrystallisiren war die Säure, obgleich der Schmelzpunkt sich nicht mehr erhöhte, rein geworden und gab bei der Analyse Zahlen, welche mit den für Brenzweinanilsäure berechneten übereinstimmen:

		Theorie	Versuch
C_{11}	132	63.77	63.79 pCt.
H_{13}	13	6.28	6.60 »
N	14	6.76	— »
O_3	48	23.19	— »
	207	100.00	

4. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Citraconanil und Pyranilpyroïnlacton.

Die Darstellung des Additionsproductes von Phenylhydrazin und Citraconanil habe ich schon in einer früheren Abhandlung beschrieben. Wird Pyranilpyroïnlacton ganz in derselben Weise mit Phenylhydrazin behandelt, so entsteht eine halbfeste gelbe Masse, welche sich äusserst schwer reinigen lässt und namentlich ihre gelbe Farbe, welche der Verbindung nicht eigen ist, nur sehr schwer verliert.

Man reinigt den Körper am besten durch häufiges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol und Waschen der auskrystallisirten gelben Masse mit Alkohol. Die Verbindung wird so schliesslich in weissen kleinen Nädelchen erhalten, welche den Schmelzpunkt 158—159°, welcher früher für das sogenannte Phenylhydrazid der Pyraninpyroïnsäure angegeben wurde, zeigen. Auch durch die Analyse wurde die Identität des aus dem Pyranilpyroïnlacton gewonnenen Productes mit der aus Citraconanil erhaltenen Verbindung nachgewiesen:

	Theorie		Versuch
C_{17}	204	69.15	68.95 pCt.
H_{17}	17	5.76	6.02 »
N_3	42	14.24	— »
O_2	32	10.85	— »
	295	100.00	

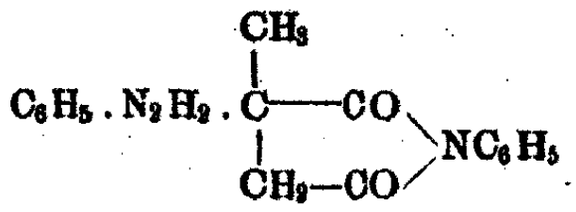
Kocht man den auf den beiden angegebenen Wegen erhaltenen Körper mit starker Natronlauge, so schmilzt er, scheinbar ohne sich zu verändern, und nach dem Abkühlen erhält man eine harte Masse, welche durch Umkrystallisiren aus sehr verdünntem Alkohol oder Wasser in kleinen Nädelchen vom Schmelzpunkt 183° gewonnen wird, die sich weder in Alkalien noch in Säuren lösen.

Die nähere Untersuchung dieser Verbindung steht noch aus, doch lässt sich schon jetzt mit ziemlicher Gewissheit behaupten, dass das erste Einwirkungsproduct von Phenylhydrazin auf Citraconanil resp. auf Pyranilpyroïnlacton weder, wie ich früher annahm, das Phenylhydrazid der Pyranilpyroïnsäure noch die gleichzeitig durch Anilin und Phenylhydrazin in den Carboxylgruppen substituirte Mesaconsäure, also der Körper

$$CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO . NHC_6H_5 \quad \text{resp.} \quad CH_3 . \overset{\cdot\cdot}{C} . CO . N_2H_2C_6H_5$$
$$\overset{\cdot\cdot}{C}H . CO . N_2H_2C_6H_5 \qquad\qquad \overset{\cdot\cdot}{C}H . CO . NHC_6H_5$$

ist, denn derartig constituirte Verbindungen müssten, sofern sie überhaupt von Natronlauge angegriffen werden, unter Abspaltung von Anilin oder Phenylhydrazin in Säuren übergehen.

Mehr Wahrscheinlichkeit hat die Formel eines Phenylhydrazidobrenzweinanils etwa von der Constitution



für sich, da in einer solchen Verbindung der Anilinrest sehr fest gebunden sein könnte, wie im Succinanil und im Brenzweinanil. Doch müsste auch hieraus bei energischer Einwirkung von Alkalien unter Aufnahme der Elemente des Wassers eine Anilsäure entstehen.

Da die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Lactonen resp. Oxysäuren, wie Versuche, die ich gemeinsam mit Hrn. Kayser in Angriff genommen habe, zeigen, nicht zu den Phenylhydraziden der betreffenden Säuren, sondern zu sehr beständigen wahrscheinlich ringförmige Atomcomplexe enthaltenden Verbindungen führt, so will ich die Erörterung der Frage nach der Constitution der hier beschriebenen Substanz vom Schmelzpunkt 158—159° für eine spätere Zeit aufschieben.

---

426. Gustav Grossmann: Reduction von Amarin.

[Mitteilung aus dem chem. Labor. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor einiger Zeit (Liebig's Annalen 245, 285) hat Hr. H. Zaunschirm im hiesigen Laboratorium bei der Reduction des Amarins mit Natrium eine eigenthümliche Verbindung $C_{28}H_{24}N_2$ erhalten, welche beim Kochen mit verdünnten Säuren sich in Benzaldehyd und eine neue Base $C_{14}H_{16}N_2$ verwandelt.

Hr. Prof. Otto Fischer beauftragte mich, diese merkwürdigen Verhältnisse etwas genauer zu studiren.

Die beste Ausbeute fand ich bei folgendem Verfahren:

10 g Amarin werden mit 75 g absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man trägt nun während des Siedens nach und nach etwa 3½ g Natrium in Scheiben ein. Die dickgewordene Lösung wird nun nochmals mit 50 g Alkohol versetzt und nun noch 1½ g Natrium eingetragen. Ist letzteres gelöst, so giesst man in 400 g Wasser. Es scheidet sich hierbei eine gelbe

mehr oder minder zähe Masse ab, die man abfiltrirt, mit Wasser etwas wäscht und in Alkohol löst. Aus dieser Lösung krystallisirt nach einigen Stunden der Körper $C_{28}H_{24}N_2$ in weissen Prismen aus. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 18—20 pCt. des angewandten Amarins. Diese schlechte Ausbeute erklärt sich daraus, dass ein grosser Theil des Amarins unverändert bleibt und mit ziemlich viel Harz in der Mutterlauge vorhanden ist. Hierauf ist wohl auch der Umstand zurückzuführen, dass Zaunschirm glaubt, ausser jenem Körper noch eine Base erhalten zu haben, deren Platinsalz 18.3 Platin enthielt. Es dürfte dies wohl Amarin gewesen sein.

Besonders ist darauf zu achten, dass die Amarinlösung während des Eintragens des Natriums stets siedet. Die Ausbeute wird auch nicht besser, wenn man mehr Natrium verwendet oder den Alkohol durch Amylalkohol versetzt.

Bemerkt sei noch, dass ich den Schmp. 164° und die von Zaunschirm angegebenen Eigenschaften bestätigt fand, ebenso die Zusammensetzung. Das Rohproduct enthält jedoch noch eine Beimengung eines andern Körpers, da es sich mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt — eine Eigenschaft, welche der einen Substanz nicht zukommt.

Stilbendiamin (*Diphenyläthylendiamin*). Wie bereits bemerkt, spaltet sich der Körper $C_{28}H_{24}N_2$ beim Kochen mit verdünnten Säuren, z. B. mit verdünnter Schwefelsäure in Benzaldehyd und eine Base. Eine quantitative Bestimmung ergab, dass 10 g des Ausgangskörpers 4 g Benzaldehyd und ca. 5 g der Base ergeben. Nachdem das Bittermandelöl mit Wasserdampf abgetrieben war, wurde die klare, saure Lösung mit Natronlauge versetzt und die abgeschiedene Base mit Aether extrahirt. Sie krystallisirt aus heissem Wasser oder aus Aether in weissen Blättchen vom Schmp. 120—121°. Aus heissem Benzol scheidet sie sich beim Erkalten gelatinartig ab.

Die Zusammensetzung ist schon von Zaunschirm festgestellt worden. Ich fand folgende übereinstimmende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2$
C	79.4	79.24 pCt.
H	7.8	7.55 »
N	13.3	13.2 »

Diese Base destillirt nicht ganz unzersetzt, daher gab auch eine Dampfdichtebestimmung zu kleines Molekulargewicht. Dagegen gab die Raoult'sche Methode genügende Werthe für das Molecular-gewicht 212.

	Gefunden in Eisessiglösung		Berechnet
Moleculargewicht	204	208.9	212

Die Base hat demnach die Zusammensetzung $C_{14}H_{16}N_2$ und ist ein Diamin. Ihre Constitutionsformel ist

$$\begin{matrix} C_6H_5 . CH . NH_2 \\ C_6H_6 . CH . NH_2 \end{matrix} = \text{Stilbendiamin.}$$

Als primäre Base entwickelt dieser Körper in saurer Lösung mit salpetriger Säure Stickstoff.

Das salzsaure Salz krystallisirt in weissen Nadeln aus heissem Wasser und ist in Alkohol und kaltem Wasser schwer löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{16}N_2 2HCl$
HCl	25.5	25.6 pCt.

Das Platinsalz scheidet sich aus concentrirter wässeriger Lösung in dunkelgelben Krystallen ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{18}N_2Cl_2 + PtCl_4$
Pt	31.57	31.3 pCt.

Diacetylstilbendiamin. Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid und Fällen mit Wasser erhält man diese Verbindung als graugelbe Masse, welche aus Eisessig in kleinen weissen Krystallen erhalten wird. Sie ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroïn, wenig löslich in Alkohol, schmilzt über 350° und destillirt in kleinen Mengen unzersetzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{20}N_2O_2$
C	72.45	72.9 pCt.
H	7.1	6.7 »
N	9.2	9.4 »

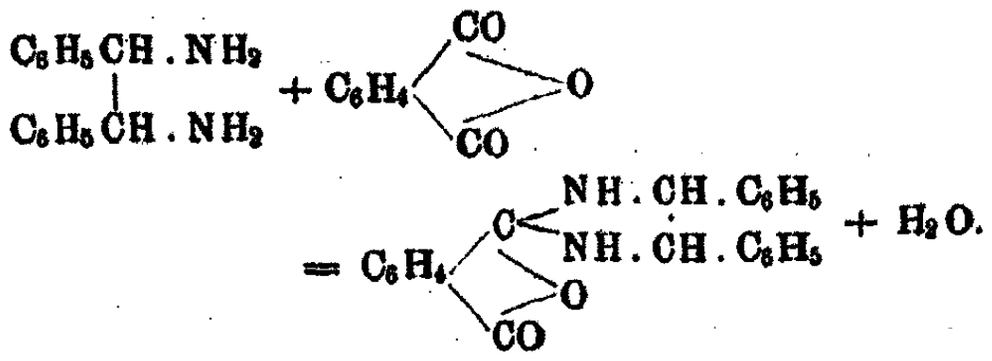
Dibenzoylstilbendiamin. Dieses ausserordentlich schwer lösliche Product wird durch kurzes Erwärmen der Base mit überschüssigem Benzoylchlorid auf dem Wasserbade gewonnen. Man kocht die feste Masse mit Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge, zuletzt mit heissem Alkohol aus. Da es in allen bekannten Lösungsmitteln nicht auflösbar ist, wurde es durch Sublimation rein dargestellt, wobei allerdings ein Theil der Substanz verkohlt. Sehr hoher Schmelzpunkt.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_2$
C	80.2	80.0 pCt.
H	6.0	5.7 »

Stilbendiamin und Phtalsäureanhydrid vereinigen sich nach kurzem Kochen der alkoholischen Lösung zu einer aus mikroskopischen Krystallen bestehenden farblosen Substanz, welche bei 213° unter Zersetzung schmilzt. Der Körper ist selbst in siedendem Alkohol schwer löslich.

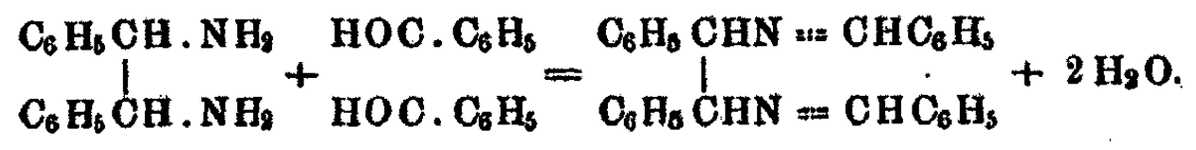
	Gefunden (über H_2SO_4 getrocknet)	Berechnet für $C_{22}H_{18}N_2O_2 + \frac{1}{2}$ aq
C	74.8	75.2 pCt.
H	5.8	5.4 »
N	8.1	8.0 »

Es wirkt also 1 Molekül des Diamins mit 1 Molekül Phtalsäureanhydrid unter Wasseraustritt ein:



Dibenzylidenstilbendiamin. Gleiche Theile Benzaldehyd und Stilbendiamin erwärmen sich schon beim Vermischen lebhaft unter Wasserabspaltung, nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade ist die Reaction beendet. Nach dem Erkalten erstarrt die Masse zu einem Brei gelber Krystalle. Wäscht man dieselben mit wenig Alkohol, so hinterbleiben rein weisse Nadeln vom Schmp. 163—164°. Nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol schmolz die Substanz bei 164°. Sie ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, Aether und Ligroïn, leicht in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{24}N_4$
C	86.5	86.6 pCt.
H	6.2	6.18 »
N	7.2	7.2 »



Das Dibenzylidenstilbendiamin ist identisch mit dem Reductionsproduct des Amarins. Es ist im höchsten Grade interessant, dass aus dem Amarin, $C_{21}H_{18}N_2$, eine Substanz mit C_{28} entsteht und ferner, dass durch Reduction des Amarins unter den angegebenen Verhältnissen eine Benzylidenverbindung sich bildet. Während die Bildung des Stilbendiamins durchaus nichts Auffallendes bietet bei der neuerdings angenommenen Structur des Amarins, bleibt jedoch die Bildung der Dibenzylidenverbindung zur Zeit räthselhaft, um so mehr, als das Amarin nicht etwa ein grösseres Molekül besitzt, da ich nach der Raoult'schen Methode in Eisessig das Molekül $C_{21}H_{18}N_2$ bestätigt fand.

Dibenzylstilbendiamin. Unter den früher angegebenen Verhältnissen der Reduction des Amarins bleibt die Benzylidenverbindung intact, sie wird dagegen bei energischer Behandlung mit Natrium und absolutem Alkohol nach der Methode von Otto Fischer weiter reducirt zur beständigen Benzylverbindung. Ich löste die Benzylidenverbindung in siedendem Alkohol auf und trug so lange Natrium ein,

bis eine dicke Masse entstanden war, aus der Wasser einen schwach gelblichen voluminösen Niederschlag abschied. Aus siedendem Benzol umkrystallisirt wurden schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 153° erhalten. Die Substanz ist schwer löslich in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Ligroïn und zersetzt sich beim Kochen mit Säuren nicht.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{28}N_2$
C	85.8	85.7 pCt.
H	7.5	7.1 »

Ditolanazotid (Tetraphenylpiperazin). Erhitzt man Benzaldehyd und Stilbendiamin höher als 100° mit einander, so wird neben der oben beschriebenen Benzylidenverbindung noch ein anderer Körper gebildet, welcher durch eine rothe Reaction mit concentrirter Schwefelsäure ausgezeichnet ist. Zur Darstellung dieser Substanz wurde Stilbendiamin mit überschüssigem Benzaldehyd und etwas Alkohol unter Druck auf 180—200° während etwa 10 Stunden erhitzt. Das Rohr öffnet sich ohne Druck und enthält eine gelbrothe Flüssigkeit, zuweilen auch eine krystallinische Masse. Die rothe Flüssigkeit scheidet nach dem Herausnehmen aus dem Rohr bald Krystalle ab, welche schön ausgebildete, von einem Punkte strahlenförmig ausgehende Prismen bilden. Aus Alkoholbenzol umkrystallisirt wurden kleine weisse Nadeln erhalten, welche bei 246—247° schmolzen. Die Substanz ist in Alkohol und Aether schwer löslich, leicht in Benzol und Chloroform. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit blutrother Farbe. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich aus dieser Lösung die Substanz wieder ab.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{20}N_4$
C	87.3	87.5 pCt.
H	5.4	5.2 »
N	6.95	7.2 »

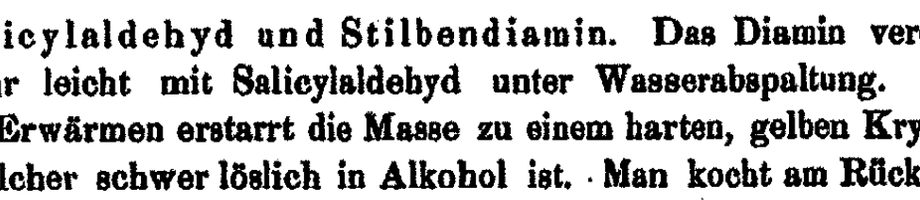
Die Zusammensetzung und die Eigenschaften weisen darauf hin, dass dieser Körper identisch ist mit einer seit 1865 von Erdmann aus Benzoïn und Ammoniak dargestellten Verbindung, für welche Erdmann die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N$ und den Namen Benzoïnimid annahm. Japp und Wilson[1]) zeigten später, dass der Körper $C_{28}H_{20}N_4$ zusammengesetzt ist. Sie nennen denselben Ditolanazotid. Wegen der grossen Beständigkeit der Verbindung nehmen sie für dieselbe einen geschlossenen Ring an, ausgedrückt durch die Formel:

$$\begin{array}{l} C_6H_5C.N.C.C_6H_5 \\ \quad\quad\;| \quad\quad\; | \\ C_6H_5C.N.C.C_6H_5 \end{array},$$

in der sie jedoch die Vertheilung der letzten Affinitäten unentschieden

[1]) Journ. Chem. Soc. 79, 825.

lassen. Nach obiger Darstellung aus Dibenzylidenstilbendiamin ist die Constitution dieser Substanz völlig klar:



Ditolanazotid.

Nach dieser Bildungsweise ist also die Substanz als Tetraphenylpiperazin zu bezeichnen.

Bei der Darstellung des Dibenzylidenstilbendiamins aus Amarin entsteht, wie es scheint, immer etwas von dieser Verbindung, da sich, wie früher bemerkt, das Rohproduct mit concentrirter Schwefelsäure roth färbt.

m-Nitrobenzaldehyd und Stilbendiamin. Kocht man 1 Theil des Diamins mit 1½ Theilen Metanitrobenzaldehyd in alkoholischer Lösung einige Zeit, so scheiden sich beim Abkühlen gelbe Nadeln oder Prismen ab, welche schwer löslich in kaltem Alkohol und Aether sind. Aus Benzol-Alkohol wurden bei 159—161° schmelzende, gut ausgebildete, schwach gelbliche Prismen erhalten.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}N_4O_4$
C	70.2	70.3 pCt.
H	5.17	4.6 »
N	11.6	11.7 »

Salicylaldehyd und Stilbendiamin. Das Diamin vereinigt sich sehr leicht mit Salicylaldehyd unter Wasserabspaltung. Nach kurzem Erwärmen erstarrt die Masse zu einem harten, gelben Krystallbrei, welcher schwer löslich in Alkohol ist. Man kocht am Rückflusskühler mit Alkohol aus und erhält beim Erkalten schöne gelbe, vier- oder sechsseitige Blättchen oder Tafeln, welche bei 205° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{24}N_2O_2$
C	80.3	80.0 pCt.
H	6.2	5.7 »
N	6.6	6.66 »

Wegen seiner leichten Darstellung, seiner Schwerlöslichkeit und seiner charakteristischen Form und Farbe bietet diese Substanz ein ausgezeichnetes Erkennungsmittel für selbst kleine Mengen Stilbendiamin.

Cuminol und Stilbendiamin. 1 Mol. Base und 2 Mol. Cuminol werden gemischt und mit wenig Alkohol kurze Zeit erwärmt. Die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, den man mit Alkohol auskocht. Beim Erkalten krystallisiren dünne, glänzende, weisse, viereckige Blättchen, die in kaltem Alkohol schwer, in Aether und Benzol leicht löslich sind und bei 168° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
N	5.95	5.9 pCt.

Stilbendiaminhydrochlorat bei trockener Destillation. Wie schon früher erwähnt, destillirt Stilbendiamin nicht unzersetzt. In der Hoffnung, durch Ammoniakabspaltung daraus ein Imin zu erhalten, erhitzte ich kleine Mengen des salzsauren Salzes für sich über freiem Feuer. Es bilden sich gelbe, undurchsichtige Dämpfe und es setzt sich eine gelbe, Anfangs zähe, später festwerdende Masse an den kalten Wänden ab, dabei bildet sich viel Kohle und die Masse riecht stark nach Benzonitril. Man kocht mehrere Male mit salzsäurehaltigem Wasser aus, filtrirt von Harz ab und lässt die salzsaure Lösung stehen. Man gewinnt daraus eine weisse krystallinische Masse als das Salz einer Base. Letztere wird aus der alkalischen Lösung mit Aether ausgezogen und bildet kleine weisse Nadeln, welche nicht scharf zwischen 230—240° schmelzen.

Sie hat die Zusammensetzung $C_{21}H_{16}N_2$ oder $C_{21}H_{17}N_2$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{21}H_{17}N_2$	Berechnet für $C_{21}H_{16}N_2$
C	84.5	84.84	85.1 pCt.
H	6.0	5.7	5.4 »
N	9.89	9.4	9.46 »

Das Sulfat ist in kaltem Wasser unlöslich, das Platinsalz ist ebenfalls in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus verdünntem Weingeist in farrenkrautartigen Krystallen. Das Platinsalz enthält Krystallwasser.

	Gefunden	Berechnet für $(C_{21}H_{16}N_2HCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}$ aq
H_2O	2.56	2.9 pCt.
Pt	18.64	18.9 »

Die Base hat grosse Aehnlichkeit mit Lophin und ist vielleicht identisch damit. Wahrscheinlich wird durch eine schwer zu beseitigende Verunreinigung der Schmelzpunkt nicht scharf gefunden.

Nach den Versuchen, die bisher über das Stilbendiamin mitgetheilt sind, musste man zu der Ueberzeugung gelangen, dass diese Substanz identisch ist mit einer von Limpricht und Müller[1]) im Jahre 1859 aus blausäurehaltigem Bittermandelöl und Ammoniak erhaltenen Substanz vom Schmp. 121°.

Ich habe durch genauen Vergleich mit meiner Substanz insbesondere durch die charakteristischen Condensationsproducte mit Salicylaldehyd und Bittermandelöl die Identität sicher nachgewiesen. Die Base von Limpricht und Müller ist demgemäss ebenfalls Stilbendiamin.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 111, 142.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass ich durch Reduction des Furfurins in alkoholischer Lösung bei 60—65° mit Natrium eine Substanz erhielt, welche aus Alkohol in gelben Blättchen krystallisirt, bei 174° schmilzt und dem Reductionsproduct des Amarins vollkommen analog ist. Die Ausbeute ist jedoch gering.

Die Substanz hat nach der Analyse die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}N_2O_4$.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$
C	69.17	68.96 pCt.
H	5.0	4.6 »

Da sie sich durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure in Furfurol und eine Base spaltet, so hat sie wahrscheinlich die Formel:

$$C_4H_3OCH.N=CHC_4H_3O$$
$$C_4H_3OCH.N=CHC_4H_3O.$$

Erwähnt sei ferner noch, dass durch Reduction des *a*-Benzildioxims von V. Meyer und Auwers nach der Methode von Goldschmidt Stilbendiamin erhalten wurde, allerdings bisher nur in geringer Ausbeute.

---

427. Julius Ephraim: Zur Kenntniss des Rubeanwasserstoffs.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Wöhler erhielt durch Einwirkung von Cyan auf überschüssigen Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser oder Alkohol eine Verbindung von der empirischen Zusammensetzung CN, H_2S, die er als »Rubeanwasserstoff« bezeichnete. Liebig fasste diesen Körper als Sulfoxamid $\begin{matrix}CSNH_2\\CSNH_2\end{matrix}$ auf. Näher untersucht wurde dann Rubeanwasserstoff von Völckel, Wallach und Wollner. Letzterer hielt die Constitution $(SH.C.NH)_2$ für wahrscheinlicher, während nach Laar Tautomerie vorliegt. Ich versuchte die Einwirkung von Hydroxylamin auf Rubeanwasserstoff, in der Erwartung, nach Tiemann's bekannter Reaction das Amidoxim der Oxalsäure, das eigentliche Diamidoxim zu erhalten. Zur Darstellung des Rubeanwasserstoffs empfiehlt sich das von Wollner angewandte Verfahren, welches darin besteht, dass man Cyan in eine alkoholische Lösung von Kaliumsulfhydrat leitet und durch nachherigen Zusatz von Salzsäure Rubeanwasserstoff fällt. Die Verbindung wurde als ziegel- bis braunrothes

Pulver in Ausbeute bis zu 60 Procent von dem angewandten Cyangas erhalten. Nach der Fällung mit Salzsäure wird der Niederschlag abgesaugt und auf dem Filter mit Wasser ausgewaschen. Ein Umkrystallisiren der Verbindung ist bei sorgfältigem Auswaschen unnöthig. Die Einwirkung von Hydroxylamin wurde derartig ausgeführt, dass man 1 Molekül Rubeanwasserstoff in Alkohol löste und 2 Moleküle Hydroxylaminchlorhydrat in alkoholischer Lösung mit der entsprechenden Menge Sodalösung versetzte. Dann wurde auf dem Wasserbade in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben erhitzt, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr nachweisbar war. Bei dem Abdestilliren des Alkohols schieden sich weisse Krystalle aus, die durch Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol gereinigt wurden. Die Verbindung enthält keinen Schwefel und schmilzt bei 198° unter Zersetzung. Sie ist in der That das gesuchte Diamidoxim $\left(C\begin{matrix}NH_2\\ \| \\ NOH\end{matrix}\right)_2$, wie die Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung zeigte, während eine Stickstoffbestimmung aus äusseren Gründen unterbleiben musste.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für CN_2OH_3
C	20.57	20.33 pCt.
H	5.02	5.08 »

Inzwischen ist das Diamidoxim von anderer Seite dargestellt worden [1]), so dass die weitere Untersuchung des Diamidoxims von mir aufgegeben ist. Dagegen soll noch später die Einwirkung von Hydroxylamin auf Rubeanwasserstoff näher untersucht werden. Es wäre interessant gewesen, die Einwirkung von Hydroxylamin auf Flaveanwasserstoff $CSNH_2.CN$ zu studiren, da sich wahrscheinlich hierbei eine Zwischenstufe bildet. Da nämlich sowohl Thioamide als auch Cyanide mit Hydroxylamin Amidoxime liefern, so ist zu untersuchen, ob das Hydroxylamin zuerst die Thioamid-, oder die Cyangruppe angreift. Doch gelang es mir ebenso wenig wie seiner Zeit Völckel Flaveanwasserstoff rein darzustellen, da stets Zersetzungen eintraten. Ebenso wie Hydroxylamin entwickelt auch Phenylhydrazin aus Rubeanwasserstoff Schwefelwasserstoff, so dass Rubeanwasserstoff gegen diese beiden Reagentien sich als Thioamid verhält. Ich bitte, mir das Gebiet noch einige Zeit reserviren zu wollen.

Berlin, im März 1889. Hygienisches Institut.

---

[1]) Vergl. in diesem Hefte die Mittheilungen von F. Tiemann und E. Fischer.

428. G. Vortmann: Ueber das Verhalten des Natriumthiosulfats zu Säuren und Metallsalzen.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. August.)

Seit einer Reihe von Jahren habe ich das Verhalten des Natriumthiosulfats zu Metallsalzen zum Gegenstand meiner Untersuchungen gemacht, und war meine Aufmerksamkeit auch darauf gerichtet, die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren und die Einwirkung dieser Zersetzungsproducte auf Metallsalze eingehend zu prüfen.

Vor Kurzem erschien nun in diesen Berichten [1]) eine Arbeit, welche ebenfalls die Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren behandelt; da Verfasser zu anderen Resultaten gelangte, auch über die Zersetzung der Thioschwefelsäure eine Ansicht entwickelte, welche von der meinigen wesentlich abweicht, glaubte ich mit der Veröffentlichung meiner bisher erhaltenen Resultate nicht mehr warten zu sollen.

Vaubel nimmt in der angeführten Arbeit an, dass die durch Säuren in Freiheit gesetzte Thioschwefelsäure zunächst in Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure zerfällt; die Schwefelabscheidung und Entwickelung von Schwefeldioxyd erklärt er damit, dass diese ihre Entstehung der gegenseitigen Einwirkung der beiden Säuren verdanken.

Die Bildung der Schwefelsäure beweist er damit, dass er bei der Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Säuren stets Spuren von Schwefelsäure nachweisen konnte, wie auch durch das Auftreten dieser Säure bei der Zersetzung des Silberthiosulfats.

Vaubel stellte seine Versuche in der Weise an, dass er eine gewogene Menge Natriumthiosulfat in einem grossen Kolben mit Säuren verschiedener Concentration zusammenbrachte und im verschlossenen Gefäss, bald in der Kälte, bald in der Wärme einige Stunden stehen liess, hierauf mit Wasser verdünnte und die Menge der Zersetzungsproducte bestimmte. Gegen diese Methode lässt sich aber einwenden, dass die Zersetzungsproducte, da sie längere Zeit mit einander in Berührung bleiben, auch auf einander einwirken können, dass ferner durch Anwendung concentrirter Säuren, besonders der Schwefelsäure, Nebenreactionen stattfinden können.

Bei meinen Versuchen versetzte ich die wässerige Lösung des Natriumthiosulfats mit der verdünnten Säure oder der Lösung eines Metallsalzes in einem Kölbchen, erhitzte hierauf zum Kochen, um das Schwefeldioxyd auszutreiben und bestimmte im Rückstande die übrigen bei der Zersetzung entstandenen Producte. Hierbei wandte ich bald

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1686. W. Vaubel: »Ueber das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren«.

einen Ueberschuss an Natriumthiosulfat, bald an Säure bezw. Metallsalz an und erleichterte die Verjagung des Schwefeldioxyds durch Einleiten von Kohlendioxyd oder Wasserstoff, indem ich diese Gase von Anfang an in langsamem Strome durch die Flüssigkeit streichen liess, um dadurch auch einer Oxydation des Schwefeldioxyds durch den Sauerstoff der Luft vorzubeugen.

Ich gelangte so zu ganz anderen Resultaten als Vaubel; dieselben gestatten mir anzunehmen, dass die Zersetzung der freien Thioschwefelsäure zunächst nach folgender Gleichung vor sich geht:

$$H_2S_2O_3 = H_2S + O + SO_2.$$

Welche Endproducte erhalten werden, hängt von verschiedenen Umständen ab; der Sauerstoff wirkt entweder auf den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel ein, wobei Schwefeldioxyd entweicht, oder es entwickelt sich Schwefelwasserstoff und das Schwefeldioxyd wird zu Schwefelsäure oxydirt; drittens kann der Sauerstoff auch auf noch unzersetzte Thioschwefelsäure unter Bildung von Tetrathionsäure einwirken.

In der Regel entweicht, wenn man eine verdünnte Lösung von Natriumthiosulfat mit Salzsäure erwärmt, anfangs ein wenig Schwefelwasserstoff; bei einer concentrirteren Lösung wird letzterer kaum bemerkt, da die geringe Menge desselben durch den Ueberschuss an Schwefeldioxyd sofort im Kölbchen zersetzt wird, was man daran bemerkt, dass die Wände desselben sich über der Flüssigkeit mit einem dünnen Anflug von Schwefel bedecken. Es wird mithin ein Theil des Schwefelwasserstoffs auch durch das Schwefeldioxyd unter Schwefelausscheidung zersetzt; wahrscheinlich findet aber diese Reaction nicht in der Flüssigkeit statt, sondern ausserhalb derselben, da sonst die Menge des im freien Zustande abgeschiedenen Schwefels eine grössere sein müsste, als sie thatsächlich gefunden wird.

Einen schwachen Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerkt man sehr häufig, wenn man ein Metall aus seiner Lösung durch Natriumthiosulfat als Sulfid ausfällt, besonders deutlich bei Quecksilberoxyd- und -oxydulsalzen.

Bei der Zersetzung einer rein wässerigen Lösung von Natriumthiosulfat durch verdünnte Salzsäure sind freier Schwefel, Schwefeldioxyd und Tetrathionsäure nebst Spuren von Pentathionsäure die einzigen Zersetzungsproducte, Schwefelsäure konnte ich in keinem Falle nachweisen. Wenn Spuren von letzterer aufzufinden sind, so rühren diese von einer geringen Verunreinigung des Natriumthiosulfats durch Natriumsulfat her; bei Anwendung von ganz reinem Salz bemerkt man beim Kochen mit Salzsäure niemals eine Spur Schwefelsäure. Die Prüfung des käuflichen Natriumthiosulfats auf Schwefelsäure bietet einige Schwierigkeiten, da eine grosse Menge Thiosulfat die

Erkennung mittelst Chlorbaryum beeinträchtigt. Man verfährt am besten so, dass man die Thiosulfatlösung mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titrirt, bis ein Tropfen der letzteren die Flüssigkeit eben gelblich färbt, hierauf säuert man schwach mit Salzsäure an und prüft mit Chlorbaryum. Ein grosser Ueberschuss von Jod und Erwärmung sind zu vermeiden, da hierdurch erst Schwefelsäure entstehen könnte.

Die Bildung der Pentathionsäure bei der Zersetzung von Thiosulfaten durch Säuren wurde schon von G. Chancel und E. Diacon [1]) beobachtet und wundere ich mich sehr, dass Vaubel gar nichts hiervon erwähnt, da bei jenen Versuchen, wo er nicht gerade mit concentrirten Säuren arbeitete, die Bildung von Polythionsäuren sicher zu erwarten war.

Versetzt man die Lösung des Natriumthiosulfats mit einem Metallsalz und kocht die neutrale oder schwach angesäuerte Flüssigkeit, so hängt es von dem betreffenden Metall ab, welche Zersetzungsproducte auftreten; bildet dasselbe keine Schwefelverbindung, z. B. Aluminium, so fällt es als Hydroxyd, mit Schwefel gemengt, nieder, und die Zersetzung verläuft so, wie bei Anwesenheit einer verdünnten Säure allein. Bildet jedoch das Metall ein in verdünnten Säuren unlösliches Sulfid, z. B. Kupfer, Silber u. a., so entsteht Schwefelsäure, und zwar bei den angeführten Metallen die theoretisch berechnete Menge, indem aller Schwefelwasserstoff zur Fällung des Metalls verbraucht wird. Tetrathionsäure entsteht nur dann, wenn das Metalloxyd eine Reduction erfährt, z. B. Kupferoxydsalz zu Oxydulsalz, oder das Natriumthiosulfat im Ueberschuss vorhanden ist. Bei einigen Metallen (Arsen, Antimon, Zinn) erhält man einen Niederschlag von Schwefelmetall, es entweicht Schwefeldioxyd, die Flüssigkeit enthält aber nur sehr wenig Schwefelsäure, mitunter kaum bemerkbare Spuren, hingegen viel Tetra-, in einigen Fällen auch erhebliche Mengen von Pentathionsäure.

Was meine Versuche anbetrifft, so theile ich dieselben hier nur im Auszuge mit, indem ich mir eine ausführliche Mittheilung für später an anderem Orte vorbehalte.

1. Verhalten des Natriumthiosulfats zu Salzsäure. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure wird das Natriumthiosulfat nach folgender Gleichung zersetzt:

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl = 2NaCl + S + SO_2 + H_2O.$$

Gleichzeitig entsteht etwas Tetrathionsäure und zwar werden bisweilen 20 pCt. des angewandten Thiosulfats in Tetrathionsäure verwandelt; Spuren von Pentathionsäure sind ebenfalls nachweisbar. Die Menge des in freiem Zustande abgeschiedenen Schwefels ist, obiger

[1]) Compt. rend. 56, 710. Journ. für prakt. Chem. 90, 55 (1863).

Gleichung entsprechend, gleich derjenigen des im Schwefeldioxyd enthaltenen Schwefels. Berechnet man die Procente des abgeschiedenen Schwefels auf die wirklich zersetzte Menge Natriumthiosulfat, indem man das in Tetrathionat übergeführte Thiosulfat von der im Versuche angewandten Menge in Abzug bringt, so erhält man nahezu die theoretisch berechnete Zahl.

Obige Zersetzungsgleichung verlangt für 100 Gewichts-Theile krystallisirtes Thiosulfat 12.91 Gewichts-Theile freien Schwefel. Meine Versuche ergaben folgende Resultate (die Menge des als Schwefeldioxyd verflüchtigten Schwefels wurde aus der Differenz berechnet):

Procente des ganzen in Reaction getretenen $Na_2S_2O_3$			Procente des zersetzten $Na_2S_2O_3$ freier Schwefel
freier S	S als SO_2	S als $Na_2S_4O_6$	
11.73	11.67	2.43	12.96
10.765	10.24	4.82	13.20
11.63	—	—	—
11.60	12.01	2.22	12.69
11.63	—	—	—

Es ist gleichgiltig, ob das Natriumthiosulfat oder die Säure im Ueberschuss vorhanden ist. Die Reaction erleidet eine geringe Veränderung, wenn gewisse Salze der Alkalien oder alkalischen Erden zugegen sind. Jodkalium bewirkt, dass die Menge des abgeschiedenen Schwefels etwas grösser wird; gleichzeitig giebt es Veranlassung zur Bildung von Schwefelsäure. In zwei Versuchen wurden 12.64 und 12.97 pCt. Schwefel in freiem Zustande, berechnet auf die Gesammtmenge des angewandten Thiosulfates erhalten, ferner 1.26 und 0.89 pCt. Schwefel, welche in Schwefelsäure übergeführt worden waren.

2. Verhalten zu Aluminiumchlorid. Eine neutrale Lösung desselben zersetzt das Natriumthiosulfat genau so, wie verdünnte Salzsäure. Es scheidet sich Aluminiumhydroxyd, mit Schwefel gemengt, ab und die Lösung enthält Tetrathionsäure, aber keine Spur von Schwefelsäure. Die Menge des in Tetrathionsäure übergeführten Schwefels betrug in zwei Versuchen 3.25 und 4.25 pCt. des angewandten Natriumthiosulfats. Die Zersetzung geht somit nach folgender Gleichung vor sich:

$$Al_2Cl_6 + 3\,Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O = Al_2(OH)_6 + 6\,NaCl + 3\,S + 3\,SO_2.$$

Zu Beginn der Zersetzung entweicht stets ein wenig Schwefelwasserstoff. Bei Anwesenheit von Jodkalium findet auch hier Bildung von Schwefelsäure statt.

3. Verhalten zu Kupfersulfat. Das Verhalten der Kupfersalze zu Natriumthiosulfat habe ich im vorigen Jahre[1]) bereits ausführlich besprochen; ich will hier nur erwähnen, dass die Bildung von freier Schwefelsäure bei der Zersetzung des Kupfernatriumthiosulfats dazu benutzt werden kann, die Menge des in Lösung gewesenen Kupfers auf acidimetrischem Wege zu bestimmen. Diesbezügliche Versuche haben mir sehr gute Resultate ergeben und bin ich gegenwärtig mit der weiteren Ausarbeitung dieser maassanalytischen Methode beschäftigt.

4. Verhalten zu Quecksilbersalzen. Bei genügender Menge von Thiosulfat erhält man Schwefelmetall; die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit enthält viel Schwefelsäure, wenig Tetra-, keine Pentathionsäure.

5. Verhalten zu arseniger und zu Arsensäure. Das Arsen wird bei genügendem Ueberschuss an Thiosulfat vollständig als Sulfid gefällt; bei Anwesenheit von arseniger Säure ist in der filtrirten Flüssigkeit hauptsächlich Tetrathionsäure, nebst Spuren von Pentathionsäure enthalten. Schwefelsäure entsteht nicht oder nur in geringen Spuren. Ist zu wenig Natriumthiosulfat vorhanden, so bleibt ein Theil der arsenigen Säure in Lösung und die Reaction verläuft nach der Gleichung:

$$As_2O_3 + 9H_2S_2O_3 = As_2S_3 + 3H_2S_4O_6 + 3SO_2 + 6H_2O.$$

Zwei Drittel des vorhandenen Schwefels sollen mithin in Tetrathionat übergeführt werden; zwei Versuche ergaben 16.08 und 15.46 pCt. Schwefel, statt 17.14 pCt. (auf angewandtes Natriumthiosulfat berechnet).

Bei der Zersetzung des Natriumthiosulfats durch Arsensäure bildet sich ebenfalls Schwefelarsen, dagegen, statt Tetrathionsäure, viel Pentathionsäure; auch hier entsteht Schwefelsäure nur in sehr geringer Menge.

6. Verhalten zu Antimonchlorür. Die Reaction geht in derselben Weise vor sich, wie bei der arsenigen Säure; das Filtrat vom Schwefelantimon enthält nur Spuren von Schwefelsäure, dagegen viel Tetrathionsäure.

7. Verhalten zu Zinnchlorür. Eine schwach saure Zinnchlorürlösung giebt beim Kochen mit Natriumthiosulfatlösung einen gelblich weissen Niederschlag, der Zinnsulfid und Zinnhydroxyd enthält; das Filtrat enthält Schwefelsäure und Pentathionsäure. Enthält die Zinnchlorürlösung so viel freie Salzsäure, dass alles Zinn in Lösung bleibt, so bilden sich ebenfalls Schwefelsäure und Thionsäuren, die Menge des abgeschiedenen Schwefels ist aber grösser,

[1]) Monatsh. für Chem. 1888.

wahrscheinlich in Folge der Reduction der schwefeligen Säure durch das Zinnchlorür.

8. Verhalten zu Zinnchlorid. Man erhält dieselben Producte, wie bei der Einwirkung des Natriumthiosulfats auf Zinnchlorür. Der Niederschlag ist nahezu weiss und enthält Zinnsulfid und Zinnhydroxyd; das Filtrat enthält Schwefelsäure und Polythionsäure.

Es ergiebt sich somit aus vorstehenden Versuchen, dass die freie Thioschwefelsäure gemäss der oben angeführten Gleichung zunächst in Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfällt; letzterer wirkt bei Abwesenheit von durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metallen auf den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung ein. Bei Anwesenheit von Metallen, deren Sulfide in verdünnten Säuren nicht oder wenig löslich sind, wird entweder die schwefelige Säure durch den Sauerstoff zu Schwefelsäure oxydirt oder ein Theil des noch unzersetzten Natriumthiosulfats in Tetra-, bezw. Pentathionat übergeführt.

Aachen, den 31. Juli 1889.

---

429. J. Messinger und G. Vortmann: Ueber eine neue Körperklasse von jodirten Phenolen [1]).

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Erste Mittheilung.)

[Eingegangen am 15. August.]

Die Einwirkung von Jod auf Phenole ist bisher noch wenig untersucht worden; als wir das Verhalten derselben zu Jod und Alkali prüften, fanden wir, dass hierbei meist gefärbte, flockige Niederschläge entstanden. Dieses Verhalten zeigten alle Phenole und deren Derivate; Aether der Phenole gaben jedoch diese Reaction nicht. Die Fällung alkalischer Phenollösungen durch Jod ist meist eine vollständige und dürfte sich sehr wahrscheinlich auch zur quanti-

[1]) Die in Folgendem beschriebene Jodirungsmethode und alle nach derselben aus Phenolen und deren Derivaten dargestellten Präparate wurden von den »Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co.« in Elberfeld zur Patentirung angemeldet. Das Thymolpräparat wird unter dem Namen »Annidalin« als Ersatzmittel des Jodoforms in Anwendung gebracht.

tativen Bestimmung von Phenolen eignen, was wir später noch eingehend zu prüfen beabsichtigen.

Unsere Untersuchung über diese neue Klasse von jodirten Phenolen ist noch nicht abgeschlossen, doch hat sich bereits soviel Material angesammelt, dass wir über die Darstellung und Eigenschaften derselben jetzt zu berichten für gut halten. Was die Constitution derselben aber anbetrifft, so theilen wir unsere Ansichten nur mit Vorbehalt mit, indem zur Begründung der letzteren noch weitere Versuche nothwendig sind.

1. Einwirkung von Jod und Alkali auf Phenol.

Trägt man eine Lösung von Jod in Jodkalium in eine alkalische Phenollösung ein, so findet Trübung und Abscheidung eines gelblichweissen, öligen Körpers statt, welcher unangenehm riecht und offenbar ein Gemenge von Monojodphenol und Phenol ist. Erwärmt man aber die alkalische Phenollösung mässig (auf 50—60°) und fügt einen gehörigen Ueberschuss von Jod hinzu (8 At. Jod auf 1 Mol. Phenol in 4 Mol. Kaliumhydroxyd gelöst), so fällt ein dunkelrother, nicht krystallinischer Niederschlag aus. Dieser lässt sich gut abfiltriren; er wurde mit kaltem Wasser gewaschen und auf einem porösen Thonteller getrocknet.

Zur Ermittelung der Jodmenge, welche das Phenol aufnimmt, wurde folgendermaassen verfahren:

2 g Phenol wurden in Alkali (4 Mol. Natriumhydroxyd auf 1 Mol. Phenol) gelöst und die Lösung auf 200 ccm verdünnt; 10 ccm derselben wurden gelinde erwärmt und mit Jodlösung im Ueberschuss versetzt; nach dem Erkalten wurde angesäuert und der Ueberschuss an Jod mit Natriumthiosulfatlösung zurücktitrirt.

10 ccm der Natriumthiosulfatlösung brauchten 9.27 ccm Jodlösung und 1 ccm der ersteren entsprach = 0.012676 g Jod.

Auf 10 ccm Lösung = 0.1 g Phenol wurden gebraucht:

ccm Jodlösung	Zurücktitrirt mit $Na_2S_2O_3$	Verbrauchte Jodmenge	At. Jod auf 1 Mol. Phenol
85.8	28.4	0.81316	6.04
94.9	37.6	0.82102	6.09
85.3	27.5	0.81772	6.07
85.0	28.0	0.80746	6.00

Es wurden also auf 1 Mol. Phenol 6 Atome Jod verbraucht, nach der Gleichung:

$$C_6H_6O + 3J_2 = 3JH + C_6H_3J_3O.$$

Die Zusammensetzung des erhaltenen Productes ergiebt sich auch aus der Bestimmung des in demselben enthaltenen Jods.

I. 0.5956 g Substanz gaben nach Carius 0.8782 g Jodsilber = 79.70 pCt. Jod.

II. 0.3887 g Substanz wurden mit Aetzkalk geglüht; das Jod wurde nach Volhard auf maassanalytischem Wege bestimmt; verbraucht wurden 23.95 ccm Silberlösung (1 ccm = 0.012814 g Jod) = 78.95 pCt. Jod.

Obige Formel verlangt 80.66 pCt. Jod; ein vierfach jodirtes Phenol würde 84.9 pCt. Jod erfordern.

Der Körper ist violettroth gefärbt, vollkommen geruchlos, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, in Alkohol mit rother Farbe löslich, in Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich. Beim Erhitzen für sich giebt er in höherer Temperatur Jod ab, er sintert bei 116° zusammen und schmilzt gegen 157° zu einer dunkelbraunen Masse unter Zersetzung. Beim Kochen mit Wasser erleidet er nur geringe Zersetzung, indem etwas Jod entweicht; bei der Destillation im Wasserdampfstrom verändert er die rothe Farbe fast gar nicht. Das Destillat enthält freies Jod; beim Stehen scheiden sich in geringer Menge nahezu weisse Nadeln eines bei 138—140° schmelzenden Körpers (vermuthlich Dijodphenol) ab.

Kocht man das rothe Jodphenol mit Kalilauge, so nimmt es eine blassröthlich-weisse Farbe an und löst sich zum grössten Theile. Beim Ansäuern der filtrirten alkalischen Lösung fällt weisses, bei 154 bis 156° schmelzendes Trijodphenol aus; das Filtrat von letzterem ist frei von Jod.

Die Jodbestimmung im weissen, auf letztere Weise erhaltenen Präparat gab folgendes Resultat:

I. 0.5436 g mit Kalk geglüht u. s. w. brauchten 34.3 ccm Silberlösung = 80.8 pCt. Jod.

II. 0.1750 g mit Kalk geglüht gaben 0.2603 g Jodsilber = 80.36 pCt. Jod.

Das weisse Jodproduct ist mithin das bereits bekannte Trijodphenol, während der rothe Körper mit diesem isomer ist. Der in Kalilauge unlösliche Antheil bedarf noch weiterer Untersuchung; er ist in allen bekannten Lösungsmitteln unlöslich und wird erst durch kochende Schwefelsäure unter Jodabgabe zersetzt.

Was die Constitution des rothen Phenoljodids anbetrifft, so sind wir geneigt, dasselbe als Dijodphenoljod = $C_6H_3J_2.OJ$ zu betrachten. Für diese Auffassung spricht die leichte Umwandlung desselben in Trijodphenol durch Kalilauge, ohne dass Jod austritt, ferner der theilweise Zerfall in Jod und Dijodphenol beim Kochen mit Wasser, wohl auch die amorphe Form, da alle im Benzolkern substituirten Halogenphenole, auch die von Zincke dargestellten Ketoverbindungen, gut krystallisirte Körper sind. Schliesslich spricht auch die violettrothe Farbe desselben für ein Jodoxylderivat, da hier von einer blossen Jodaddition wohl nicht die Rede sein kann.

Wir wollen hier auch nicht unerwähnt lassen, dass der rothe Körper bei der Reduction mit Zinkstaub in alkalischer Lösung oder mit Natriumamalgam wieder in Phenol übergeführt wird.

2. Einwirkung von Jod und Alkali auf Kresole.

Alle drei Kresole geben, in Alkali gelöst, mit Jod ähnliche Verbindungen, wie das Phenol; die des Orthokresols ist braun, die des Meta- und Parakresols sind bräunlich-gelb gefärbt. Sie sind amorphe, in Wasser und verdünnten Säuren unlösliche, in Alkohol und Aether lösliche Substanzen; aus letzteren Lösungen hinterbleiben sie beim Verdampfen wieder in amorphem Zustande. Die Menge Jod, welche von 1 Mol. des betreffenden Kresols aufgenommen wird, wurde in derselben Weise, wie beim Phenol, ermittelt.

Auf je 10 ccm Lösung = 0.1 g Kresol wurden verbraucht:

Kresol	ccm Jodlösung	Zurücktitrirt mit $Na_2S_2O_3$	Verbrauchte Jodmenge	At. Jod auf 1 Mol. Kresol
o	72.5	37.5	0.477885	4.07
	77.25	40.9	0.498167	4.24
	81.7	47.3	0.47218	4.02
	74.6	39.0	0.48650	4.14
	76.25	41.6	0.47522	4.04
m	75.15	24.0	0.68387	5.82
	76.0	25.0	0.68235	5.81
	75.06	23.8	0.68526	5.83
	75.6	24.2	0.68729	5.85
p	100.45	56.9	0.59957	5.10
	100.38	57.0	0.59729	5.08

Das *o*-Kresol giebt also eine Dijodverbindung, das *m*-Kresol eine Tri- und das *p*-Kresol ein Gemenge einer Di- und einer Trijodverbindung. Die Jodbestimmung in den lufttrockenen Substanzen ergab folgende Resultate:

o-Kresol.

0.4034 g Substanz, mit Kalk geglüht, brauchten bei der Titration 20.9 ccm Silberlösung = 66.38 pCt. Jod.

m-Kresol.

0.4490 g Substanz, unter denselben Umständen, brauchten 26.5 ccm Silberlösung = 75.63 pCt. Jod.

p-Kresol.

0.4793 g Substanz, ebenso behandelt, brauchten 25.1 ccm Silberlösung = 67.1 pCt. Jod.

Ein Trijodkresol würde verlangen 78.3 pCt. Jod, ein Dijodkresol würde verlangen 70.5 pCt. Jod.

Die Analysen zeigen eine Abweichung von der theoretisch berechneten Zahl, weil diese Körper beim Trocknen leicht etwas Jod abgeben. Beim Erhitzen zersetzen sie sich, wie das Phenolderivat, unter Jodabgabe; die aus *o*-Kresol erhaltene Verbindung sintert bei 115° zusammen und schmilzt gegen 150°; die Metaverbindung schmilzt über 200° und die Paraverbindung sintert bei 74° und schmilzt bei 90°.

Beim Kochen mit Wasser geben sie Jod ab und verändern die Farbe nicht wesentlich; in kochender Kalilauge sind sie nicht löslich, sie verändern aber die Farbe in Schmutziggelbbraun.

3. Einwirkung von Jod und Alkali auf Thymol.

Wird eine alkalische Thymollösung mit Jodjodkaliumlösung versetzt, so entsteht ein lebhaft braunroth gefärbter, flockiger Niederschlag; das Thymol geht hierbei in eine Dijodverbindung über, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist. 2 g Thymol wurden in Alkali gelöst (auf 1 Mol. Thymol 4 Mol. Kaliumhydroxyd); von der auf 200 ccm verdünnten Lösung wurden 10 ccm wie beim Phenol behandelt.

ccm Jodlösung	ccm $Na_2S_2O_3$	Verbraucht Jod	At. Jod auf 1 Mol. Thymol
53.2	29.2	0.35721	4.2
41.3	16.6	0.35429	4.1
39.3	14.3	0.35607	4.2
39.6	14.6	0.35632	4.1

Dieses rothe Jodthymol giebt beim Erwärmen einen Theil seines Jodgehaltes ab; auch beim Aufbewahren in trockenem Zustande verliert es allmählich Jod und geht dabei in ein blassgelbes, ebenfalls jodhaltiges Product über. Wegen dieser leichten Zersetzbarkeit war es nicht möglich, bei der Analyse den einem Dijodthymol entsprechenden Procentgehalt an Jod zu finden, es wurde stets ein um mehrere Procente zu niedriges Resultat gefunden. Das rothe Jodthymol ist amorph und schmilzt unter Jodabgabe gegen 110°; es ist in Wasser unlöslich, in Alkohol wenig, in Aether und Chloroform leicht löslich. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt es als amorphe, rothe Masse. Beim Kochen mit Wasser giebt es Jod ab und geht in eine hellgelbe, ebenfalls amorphe Jodverbindung über. Die gleiche Zersetzung erleidet es beim Kochen mit wässeriger Alkalilösung, beim Digeriren mit einer wässerigen Lösung von Schwefeldioxyd, Natriumsulfit oder Natriumthiosulfat.

Die gelbe Jodverbindung zeigt gegen Lösungsmittel dasselbe Verhalten, wie der rothe Körper; er ist vollkommen geruchlos und schmilzt bei 165°. Beim Kochen mit Kalilauge löst er sich in geringer Menge

auf; versetzt man die filtrirte und erkaltete Lösung mit Jod, so fällt wieder rothes Jodthymol aus.

Die Jodbestimmung im gelben Präparat ergab folgendes Resultat:

I. 0.2968 g Substanz ergaben nach Carius 0.2495 g Jodsilber = 45.42 pCt. Jod.

II. 0.2810 g Substanz, ebenso behandelt, ergaben 0.2376 g Jodsilber = 45.70 pCt. Jod.

Was die Darstellung des rothen Thymoljodids anbetrifft, so ist für genügenden Ueberschuss an Alkali zu sorgen. Es müssen auf 1 Mol. Thymol mindestens 2 Mol. Kaliumhydroxyd zugegen sein. Ist weniger Alkali vorhanden, so bekommt man Gemenge, indem mit dem rothen Körper gleichzeitig Thymol mitfällt. Solche Producte sind bedeutend leichter schmelzbar, so dass man mitunter bei zu wenig Alkali nur schmierige, sehr leicht zersetzbare Massen erhält. Destillirt man solche Schmieren im Wasserdampfstrom, so geht Thymol über; das zurückbleibende, noch immer harzige Product lässt sich durch Auskochen mit Kalilauge noch weiter vom Thymol befreien. Löst man den Rest in wenig Aether und versetzt diese Lösung mit Weingeist, so fällt das blassgelbe Jodthymol als nahezu weisser, flockiger Körper aus.

Das rothe Jodthymol behält, wenn es in richtiger Weise, d. h. mit genügendem Alkaliüberschuss bereitet wurde, im lufttrockenen Zustande seine Farbe mehrere Monate lang bei; wird es in feuchtem Zustande in ein verschlossenes Gefäss gebracht, so zersetzt es sich in sehr kurzer Zeit, mitunter innerhalb weniger Stunden, indem es unter Jodabgabe in das gelbe Product übergeht. Am Lichte giebt es ebenfalls Jod ab, die vom Lichte geschützten Theile verändern ihre Farbe nicht. Beim Liegen an freier Luft in einem dunklen Raume behält es seine Farbe mehrere Wochen nahezu unverändert bei.

Was die Natur dieser beiden Jodthymolpräparate anbetrifft, so stehen beide jedenfalls in sehr naher Beziehung zu einander. Da aus dem gelben Körper bei der Reduction in alkalischer Lösung (mit Natriumamalgam oder Zinkstaub) kein Thymol regenerirt wird, sind wir geneigt, denselben als ein Dijodid eines Dithymols oder eines diesem letzteren nahestehenden Körpers aufzufassen. Säuert man nämlich nach beendigter Reduction die filtrirte alkalische Flüssigkeit an, so fällt ein weisser, flockiger Niederschlag aus, der durch mehrmaliges Ausfällen mit Wasser aus seiner alkoholischen Lösung rein erhalten werden kann. Er stellt weisse, blättrige Krystalle dar, die in Wasser nahezu unlöslich, in Alkalien und ebenso in Alkohol sehr leicht zu gelb gefärbten Flüssigkeiten löslich sind. Da wir in diesem Körper ein Dithymol vermutheten, stellten wir uns nach Dianin's[1])

[1]) Journ. d. russ. chem. Gesellsch. 14, 135.

Vorschrift aus Thymol mittelst Eisenalaunlösung das von ihm beschriebene Dithymol dar. Beide Präparate zeigen genau dieselben Eigenschaften, auch der Schmelzpunkt ist derselbe.

Dianin giebt jedoch für sein Präparat den Schmelzpunkt 165.5° an; der Schmelzpunkt unseres Präparates, wie auch des nach Dianin bereiteten lag bei 135°; auch gab die chemische Analyse unseres Körpers keine auf Dithymol stimmenden Zahlen.

Drei Präparate verschiedener Darstellungen ergaben:

I. 0.2192 g Substanz gaben 0.6055 g Kohlensäure und 0.1748 g Wasser.
II. 0.1640 g Substanz gaben 0.4552 g Kohlensäure.
III. 0.1644 g Substanz gaben 0.4577 g Kohlensäure und 0.1250 g Wasser.

Es wurden also gefunden:

	I.	II.	III.
Kohlenstoff	75.33	75.60	75.92 pCt.
Wasserstoff	8.86	—	8.44 »

Ein Dithymol würde 87.26 pCt. Kohlenstoff und 8.72 pCt. Wasserstoff verlangen. Die erhaltenen Zahlen würden besser auf ein Oxydithymol passen, welches 76.41 pCt. Kohlenstoff und 8.29 pCt. Wasserstoff erfordert. Mit der Zusammensetzung dieses Reductionsproductes würden auch die analytischen Ergebnisse des rothen Jodthymols besser übereinstimmen, denn, trotzdem die synthetischen Versuche ergaben, dass von 1 Mol. Thymol 4 At. Jod verbraucht, also wahrscheinlich 2 At. Jod aufgenommen wurden, ergab die chemische Analyse auch der frisch dargestellten rothen Präparate, welche nachweislich nicht erhebliche Mengen von Jod abgegeben hatten, immer zwischen 48 bis 52 pCt. Jod. Diese Menge würde $1^1/_2$ At. Jod auf 1 Mol. Thymol, oder 3 At. Jod auf 1 Mol. Dithymol entsprechen. Es können beide Thymolverbindungen als Derivate des Dithymols betrachtet werden; das gelbe Präparat wäre möglicherweise wegen seiner Unlöslichkeit in Alkalien nach Zincke ein Diketodijodid des Dithymols, das rothe Präparat hingegen zum Theil Ketoverbindung, zum Theil Jodoxylderivat.

Was zunächst die Stellung der zwei Jodatome im gelben Körper anbetrifft, so müssen wir annehmen, dass beide Jodatome an derselben Stelle sich befinden, wie das Jod in dem von Willgerodt[1]) dargestellten Monojodthymol, da dieses, mit Alkali und Jod behandelt, unser rothes Jodthymol liefert. 1 Mol. des Willgerodt'schen Monojodthymols verbraucht hierbei 2 At. Jod.

Je 0.1 g Monojodthymol wurde in Kalilauge gelöst (2 Mol. Kaliumhydroxyd auf 1 Mol.) und mit Jodlösung titrirt; es wurden verbraucht:

---

[1]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 37, 446 (1888); 39, 289 (1889).

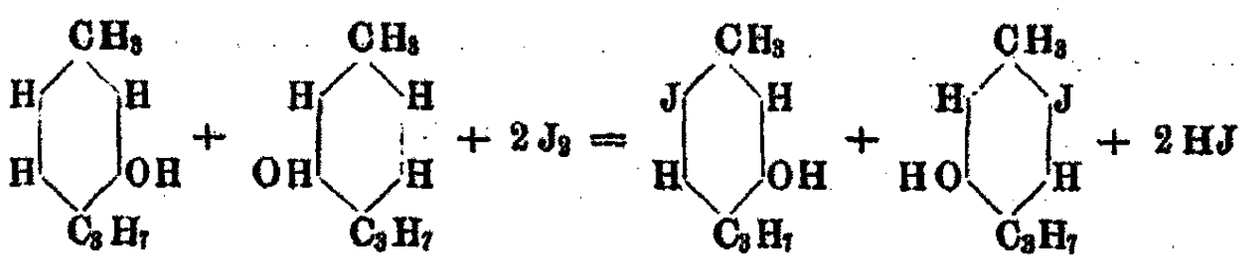
	ccm Jodlösung	ccm $Na_2S_2O_3$	Verbraucht Jod	At. Jod auf 1 Mol. Substanz
1.	52.0	48.0	0.100267	2.10
2.	34.0	28.7	0.099506	2.00

Da der hierbei entstandene Körper mit unserem rothen Jodthymol vollkommen identisch ist, ergiebt sich, dass 1 At. Jod im Thymolmolekül sowohl beim rothen, als auch beim gelben Präparat dieselbe Stellung einnimmt, wie im Willgerodt'schen Monojodthymol.

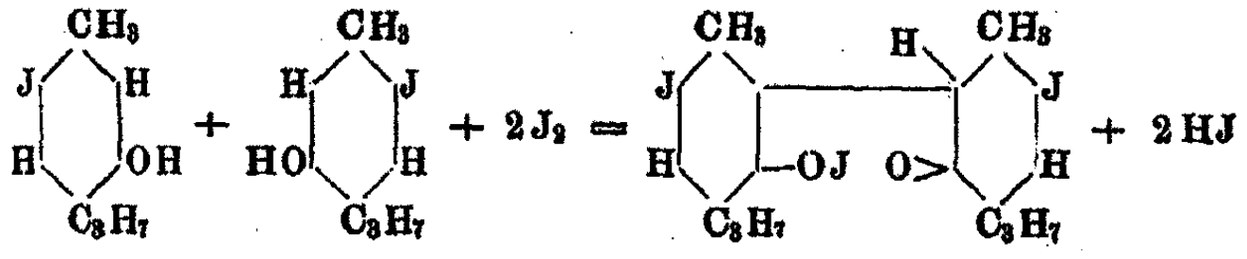
0.4671 g eines aus letzterem erhaltenen gelben Jodthymolpräparates lieferten 0.4084 g Jodsilber = 47.24 pCt. Jod.

Die Bildung des rothen Thymoljodids wäre mithin, unter Berücksichtigung des Vorhergehenden, in folgender Weise zu erklären:

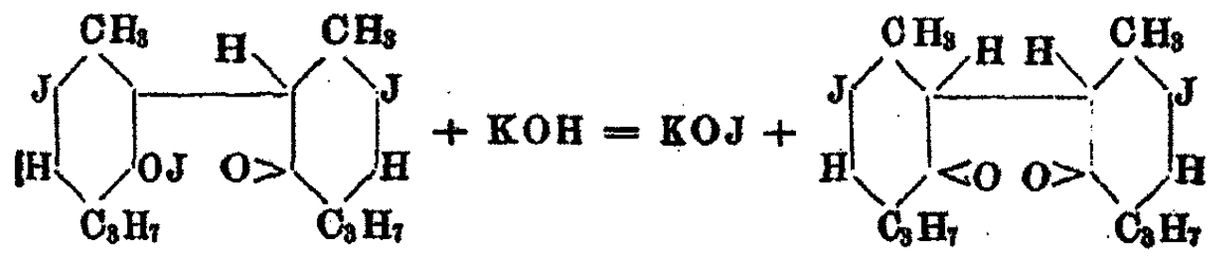
I.



II.



und die Umwandlung des rothen Jodthymols in das gelbe könnte in folgender Weise erklärt werden:



Quantitativ ausgeführte Versuche ergaben, dass bei der Umwandlung des rothen Körpers in den gelben nahezu 1 Atom Jod auf 1 Mol. der Verbindung austritt.

I. 2.1225 g rothes Präparat wurden mit Wasser unter Zusatz von etwas Kaliumjodat (um etwaige Bildung von Jodwasserstoff zu erkennen) und verdünnter Schwefelsäure im Wasserdampfstrom destillirt; das Destillat wurde mit Natriumthiosulfatlösung titrirt. Hierbei wurden 0.2624 g = 12.36 pCt. Jod gefunden.

II. 2.4495 g rothes Präparat wurden mit 40.2 ccm $\frac{n}{4}$ Kalilauge gekocht; die Flüssigkeit wurde filtrirt und der Ueberschuss an Kalilauge mit $\frac{n}{2}$ Schwefelsäure zurücktitrirt. Es wurden verbraucht 3.8 ccm der Säure. Da 10 ccm der letzteren 20.3 ccm der $\frac{n}{4}$ Kalilauge neutralisirten, ergiebt sich die ausgetretene Jodmenge zu 12.33 pCt. Jod. Nach obiger Gleichung sollten 18 pCt. Jod ausgetreten sein, in Anbetracht des Umstandes aber, dass der rothe Körper nicht in ganz unzersetztem Zustande abgewogen werden konnte, sprechen die erhaltenen Zahlen immer noch genügend für die angegebene Umsetzungsgleichung.

Das von Willgerodt beschriebene Monojodthymol haben wir nach unserer Methode nicht erhalten können; bei Zugabe von Jod zu einer alkalischen Thymollösung entsteht, selbst wenn das Thymol in grossem Ueberschuss vorhanden ist, schon bei Zusatz des ersten Tropfens der Jodlösung ein rother Niederschlag.

Das mit dem Thymol isomere Carvacrol giebt mit Jodlösung und Alkali einen gelben Niederschlag, der aber nicht weiter untersucht wurde.

4. Einwirkung von Jod und Alkali auf Resorcin.

Eine alkalische Resorcinlösung giebt mit Jodkalium nach einigem Stehen oder tüchtigem Umschütteln einen violettrothen Niederschlag, der sich als das Kaliumsalz eines Dijodresorcinjods erwies.

I. 0.3436 g Substanz lieferten 0.4612 g Jodsilber = 72.49 pCt. Jod.
II. 0.3126 g Substanz lieferten 0.4202 g Jodsilber = 72.48 pCt. Jod.

Eine Verbindung von der Zusammensetzung:

$$C_6H_2J_2 < \begin{matrix} OK \\ OJ \end{matrix}$$ verlangt 72.39 pCt. Jod.

Säuert man die Lösung, aus welcher sich dieser Körper abgeschieden hat, an oder digerirt man letzteren mit einer verdünnten Säure, so erhält man einen etwas heller roth gefärbten Niederschlag, welcher das freie Dijodresorcinjod ist. Dieses löst sich in den wässerigen Lösungen der Alkalien, auch in Alkohol und Aether leicht auf und zeigt im allgemeinen dieselben Eigenschaften, wie die übrigen Verbindungen dieser Körperklasse.

5. Einwirkung von Jod und Alkali auf Guajacol.

Guajacol giebt einen kaffeebraunen Niederschlag, der, im trockenen Zustande erhitzt, bei 100° zusammensintert und bei 125—130° zu einer braunrothen Masse schmilzt. Beim Kochen mit Wasser giebt das Jodguajacolderivat etwas Jod ab; es löst sich beim Kochen mit Kali-

lauge auf und diese Lösung giebt auf Säurezusatz einen in Form rothbrauner Flocken ausfallenden Niederschlag. Die Analyse des Jodguajacolderivates ergab folgende Zahlen:

0.4496 g Substanz, mit Kalk geglüht, brauchten bei der Titration 20.9 ccm Silberlösung = 59.5 pCt. Jod.

Eine Monojodverbindung würde 50.8 pCt., eine Dijodverbindung 67.5 pCt. Jod verlangen.

6. Einwirkung von Jod und Alkali auf Oxybenzoësäuren.

Alle drei Oxybenzoësäuren geben auf Zusatz von Jod zu deren alkalischen Lösungen gefärbte Jodverbindungen, von welchen jedoch vorläufig nur jene der *o*- und *m*-Oxybenzoësäure untersucht wurden; erstere bildet einen schon aus alkalischer Lösung ausfallenden, dunkelrothen, pulverigen Niederschlag, welcher das Alkalisalz einer Dijodsalicylsäure folgender Zusammensetzung ist:

$$C_6H_3J<^{OJ}_{CO\,.\,OK},$$ welches 59.3 pCt. Jod

enthalten soll.

I. 0.3318 g Substanz, mit Kalk geglüht, brauchten bei der Titration 15.8 ccm Silberlösung = 61.01 pCt. Jod.

II. 0.3207 g Substanz, auf gleiche Weise behandelt, brauchten 14.95 ccm Silberlösung = 59.73 pCt. Jod.

III. 0.2599 g Substanz gaben nach Carius 0.3425 g Jodsilber = 60.56 pCt. Jod.

Das Jodderivat der Salicylsäure lässt sich aus dem Kaliumsalz durch Digeriren mit Säuren als lebhaft rothes Pulver erhalten; beim Kochen mit Kalilauge verhält es sich ähnlich, wie das Dijodphenoljod: es geht zum grössten Theil in Lösung. Säuert man letztere an, so fällt eine weisse krystallinische Verbindung nieder, welche Jod enthält und gegen 165° schmilzt, daher sehr wahrscheinlich die bereits bekannte Dijodsalicylsäure ist.

Meta-Oxybenzoësäure giebt erst beim Ansäuern der alkalischen, mit Jod versetzten Lösung einen Niederschlag; derselbe besitzt eine kaffeebraune Farbe.

0.6883 g Substanz gaben beim Glühen mit Kalk etc. 1.0127 g Jodsilber = 79.5 pCt. Jod. Ein Trijod-*m*-oxybenzoësäurejod von der Formel

$C_6HJ_3<^{OJ}_{CO\,.\,OH}$ verlangt 79.1 pCt. Jod.

Para-Oxybenzoësäure giebt schon in alkalischer Lösung einen blassrothen Niederschlag; beim Ansäuern fällt eine blassgelb gefärbte Jodverbindung aus.

7. Einwirkung von Jod und Alkali auf Naphtole.

Sowohl α- als auch β-Naphtol geben nach unserer Jodirungsmethode gefärbte, amorphe Niederschläge; die Verbindung des α-Naphtols ist dunkelviolett, jene des β-Naphtols gelblichgrün gefärbt; letztere sintert bei 78° zusammen und schmilzt bei 100°. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass beide Jodproducte Derivate der entsprechenden Dinaphtole sind. Die Analysen ergaben keine guten Resultate, indem im β-Naphtolderivat nur 40.7 pCt. Jod gefunden wurden, während ein Naphtoljod 47.0 pCt. Jod verlangt. Aus den synthetischen Versuchen hingegen ergiebt sich, dass stets mehr Jod verbraucht wird, als zur Bildung eines Monojodproducts nothwendig ist.

Die weitere Untersuchung dieser Jodverbindungen möchten wir uns gern vorbehalten.

Aachen, den 31. Juli 1889.

---

430. Martin Freund und Siegbert Lachmann: Zur Kenntniss des Hydrastins (VI).

(Vorgetragen in der Sitzung am 24. Juni von Hrn. M. Freund.)

Vor einiger Zeit[1]) hat der Eine von uns das Verhalten des Hydrastinins bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung untersucht und dabei gefunden, dass das Hydrastinin

$$C_{11}H_{13}NO_3$$

unter Verlust von zwei Wasserstoffatomen in das Oxyhydrastinin

$$C_{11}H_{11}NO_3$$

und sich dieses dann in eine einbasische Säure, die Hydrastininsäure verwandelt. Für letztere Verbindung war damals auf Grund einer Reihe von Elementaranalysen die Formel $C_{11}H_{11}NO_5$ aufgestellt worden. Eigenthümlich war das Verhalten, welches die neue Säure beim Erhitzen mit starker Kalilauge zeigte; es trat dabei zuerst vollständige Lösung ein, bald aber schied sich eine kleine Menge eines Oeles ab, welches, in der Flüssigkeit suspendirt, dieselbe trübte und beim Abkühlen erstarrte. Die feste Masse wurde mechanisch aus der Flüssigkeit entfernt und erwies sich nach der Reinigung als Oxy-

[1]) Diese Berichte XXII, 1158.

hydrastinin. Da nun das Oxyhydrastinin sich bei der Oxydation in Hydrastininsäure verwandelt, so war der Uebergang von letzterem in ersteres unter dem Einfluss von Alkali ganz und gar unerklärlich. Es blieb nur die Annahme übrig, dass die angewandte Hydrastininsäure noch von ihrer Darstellung her mit Oxyhydrastinin verunreinigt war, und dass diese beiden Substanzen sich durch Krystallisation nur schwierig von einander trennen lassen. Zur Prüfung dieser Annahme wurde eine Quantität der in der früher beschriebenen Weise gewonnenen und bei 164° schmelzenden Säure mit Natriumcarbonat gekocht, und die so erhaltene, klare Lösung mit Aether extrahirt, bis nichts mehr in denselben hineinging. Beim Verdunsten der abgehobenen, ätherischen Schicht blieb nun in der That eine reichliche Menge des fast neutralen Oxyhydrastinins zurück. Die aus der alkalischen Flüssigkeit durch Zusatz von Chlorwasserstoff wieder abgeschiedene Hydrastininsäure hatte ihren Schmelzpunkt kaum geändert; beim Erhitzen mit Kalilauge aber zeigte sie nicht mehr das bei der unreinen Säure beobachtete Verhalten.

Die jetzt angestellten Elementaranalysen führten nun zu ganz anderen, wie den früher erhaltenen Zahlen:

I. 0.1893 g gaben 0.3642 g Kohlensäure und 0.0701 g Wasser.
II. 0.1965 g gaben 0.3767 g Kohlensäure und 0.0722 g Wasser.
III. 0.1942 g gaben 0.3704 g Kohlensäure und 0.0703 g Wasser.

	Ber. für $C_{11}H_9NO_6$	Gefunden I.	II.	III.
C	52.58	52.47	52.28	52.01 pCt.
H	3.58	4.11	4.08	4.02 »

Auf Grund dieser Analyse ist die Formel $C_{11}H_{11}NO_5$, welche der Eine von uns für die Hydrastininsäure aufgestellt hatte, nicht länger mehr haltbar. Dieselbe hat vielmehr die Zusammensetzung

$$C_{11}H_9NO_6.$$

Die Zahlen, welche sich früher bei der Analyse des Baryumsalzes ergeben hatten, passen zu beiden Formeln.

	Ber. für $(C_{11}H_{10}NO_5)_2Ba$	Ber. für $(C_{11}H_8NO_6)_2Ba$	Gefunden
Ba	19.59	18.84	19.1 pCt.

Wir haben nun die Hydrastininsäure einem eingehenden Studium unterworfen; schon früher war erwähnt worden, dass diese Säure beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure in einen schön krystallisirenden Körper übergeht. Die Bildung desselben erfolgt auch beim Kochen der Hydrastininsäure mit Chromsäurelösung und ist in beiden Fällen von lebhafter Kohlensäureentwicklung begleitet. Die neue Verbindung, in Wasser beinahe unlöslich, krystallisirt aus Eisessig in derben,

weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 233°, welche bei der Analyse auf die Formel

$$C_{10}H_7NO_4$$

stimmende Zahlen ergaben.

0.1780 g gaben 0.3811 g Kohlensäure und 0.0635 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_7NO_4$	Gefunden
C	58.53	58.39 pCt.
H	3.41	3.96 »

Interessant ist das Verhalten des Körpers gegen Alkalien; er löst sich in starker Kalilauge bei gelinder Erwärmung auf und fällt auf Zusatz von Säuren unverändert wieder aus. Kocht man aber die alkalische Lösung so lange, bis sie sich trübt und fügt alsdann zu dem abgekühlten Reactionsproduct Salzsäure, so gewinnt man eine Verbindung von saurem Charakter, welche bei 224° schmilzt. Durch die Analyse wurde für letztere die Formel

$$C_{10}H_{11}NO_6$$

ermittelt.

0.2061 g gaben 0.3757 g Kohlensäure und 0.0916 g Wasser.

	Ber. für $C_{10}H_{11}NO_6$	Gefunden
C	49.79	49.71 pCt.
H	4.56	4.93 »

Sie ist also aus dem vorigen Körper durch Aufnahme zweier Moleküle Wasser entstanden. Aber diese Verbindung ist nur ein intermediäres Reactionsproduct. Erhitzt man dieselbe nämlich weiter mit Alkali, oder behandelt man, was auf dasselbe hinausläuft, den bei 233° schmelzenden Körper längere Zeit mit kochender concentrirter Kalilauge, so entweicht ein ammoniakalisch riechendes Gas, das in Salzsäure geleitet und durch Analyse des Platindoppelsalzes als Methylamin erkannt wurde. Aus dem alkalischen Rückstande scheidet sich beim Versetzen mit Salzsäure eine neue Säure aus, welche stickstofffrei ist, und deren Analyse auf die Formel

$$C_9H_6O_6$$

hinweist.

0.1864 g gaben 0.3466 g Kohlensäure und 0.0516 g Wasser.

	Berechnet für $C_9H_6O_6$	Gefunden
C	51.42	51.00 pCt.
H	2.85	3.07 »

Die Reaction, welche sich vollzogen hat, lässt sich demnach durch folgende Gleichung veranschaulichen:

$$C_{10}H_7NO_4 + 2KOH = C_9H_4O_6K_2 + NH_2CH_3.$$

Die neue Säure, für die wir den Namen »Hydrastsäure« in Vorschlag bringen möchten, krystallisirt aus Wasser in farblosen Nadeln, die bei 175° schmelzen. Beim Erhitzen geht sie unter Ver-

luet eines Moleküls Wasser in ein Anhydrid über; durch Einleiten von Salzsäure in eine methylalkoholische Lösung wird sie glatt in ihren Ester verwandelt. Die Untersuchung dieser Derivate, sowie die der Salze hat gezeigt, dass die Säure zweibasisch ist und die Formel

$$C_9H_6O_6$$

in

$$C_7H_4O_2{<}^{COOH}_{COOH}$$

aufgelöst werden kann.

Von den vielen Versuchen, welche zur weiteren Aufklärung der Constitution dieses Körpers unternommen wurden, möge vorläufig hier nur das Verhalten desselben gegen rauchende Salpetersäure erwähnt werden. Die Hydrastsäure geht dabei in eine bei 101° schmelzende Verbindung von der Formel

$$C_7H_4N_2O_6$$

über.

0.1648 g gaben 0.2875 g Kohlensäure und 0.0340 g Wasser.

Berechnet für $C_7H_4N_2O_6$		Gefunden
C	39.62	39.30 pCt.
H	1.88	2.29 »

Diese Verbindung hat sich nun mit einem Körper identisch erwiesen, welcher von Hesse und Jobst [1]) unter ganz ähnlichen Bedingungen, nämlich beim Eintragen von Piperonylsäure in rauchende Salpetersäure erhalten und als der Methylenäther des Dinitrobrenzcatechins

$$CH_2{<}^{O}_{O}{>}C_6H_2(NO_2)_2$$

erkannt worden ist.

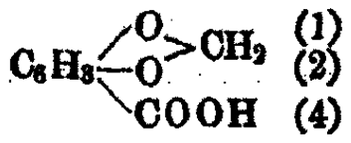
Berücksichtigt man nun das analoge Verhalten der Hydrastsäure

$$C_9H_6O_6$$

und der Piperonylsäure

$$C_8H_6O_4$$

und vergleicht man die Formeln beider, welche sich nur um die Elemente von einem Molekül Kohlensäure von einander unterscheiden, so gelangt man zu dem Schluss, dass die Hydrastsäure als Piperonylsäure aufzufassen ist, in der ein Wasserstoffatom durch die Carboxylgruppe ersetzt ist. Die Piperonylsäure besitzt bekanntlich die Constitution

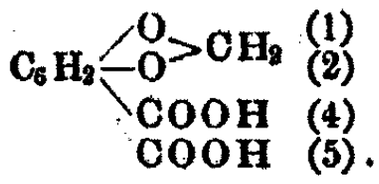


und es wäre demnach nur die Frage zu erörtern, an welcher Stelle

[1]) Ann. Chem. Pharm. 199, 75.

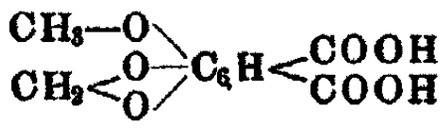
der Eintritt des zweiten Carboxyls erfolgt ist. Die Leichtigkeit, mit welcher die Hydrastsäure in ihr Anhydrid übergeht, lässt keinen Zweifel daran, dass beide Carboxylgruppen benachbart sind; ob aber das Wasserstoffatom an Stelle 3 oder dasjenige an Stelle 5 im Molekül der Piperonylsäure ersetzt worden ist, darüber geben unsere Versuche keinen Aufschluss. Es sind daher für die Hydrastsäure folgende zwei Constitutionsformeln möglich:

oder



Dieselbe erscheint hiermit als Methylenäther einer Orthodioxyphtalsäure.

Auf einem ganz anderen Wege wie dem von uns verfolgten ist Roser vor einiger Zeit [1]), ausgehend vom Cotarnin, zu einer zweibasischen Säure von der Formel $C_{10}H_8O_7$ — der Cotarnsäure — gelangt. Wie das Narcotin, $C_{22}H_{23}NO_7$, vom Hydrastin, $C_{21}H_{21}NO_6$, und das Cotarnin, $C_{12}H_{15}NO_4$, vom Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$, so unterscheidet sich auch die Cotarnsäure, $C_{10}H_8O_7$, von der Hydrastsäure, $C_9H_8O_6$, um den Mehrgehalt von »CH_2O«, und wenn auch beide Säuren auf ganz verschiedene Weise gewonnen worden sind, so ist doch, wie in der folgenden Abhandlung näher erörtert werden wird, an ihrem analogen Bau nicht zu zweifeln. Roser hat bereits die Vermuthung ausgesprochen [2]), dass die Cotarnsäure ein Derivat der Phtalsäure sei, ohne bisher den directen Nachweis erbringen zu können, dass der Rest, »$C_8H_6O_3$«, in der Cotarnsäure, $C_8H_6O_3(COOH)_2$, sich vom Benzol herleitet. Durch die Thatsache, dass die Hydrastsäure ein Abkömmling des Benzols ist, ist nun dasselbe zugleich für die Cotarnsäure bewiesen, und es kommt dieser in der That die Formel



zu, welche Roser für dieselbe als wahrscheinlich angenommen hat.

Nachdem die Natur der Hydrastsäure erkannt war, bot auch die Erklärung der anderen, beim Abbau des Hydrastins gewonnenen Verbindungen keine Schwierigkeit mehr dar. Wie vorhin erwähnt, ent-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 165.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 249, 168.

steht die Hydrastsäure aus dem Körper $C_{10}H_7NO_4$, unter Aufnahme von zwei Molekülen Wasser und Abspaltung eines Moleküls Methylamin. Die Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ ist somit nichts anderes als das *Methylimid der Hydrastsäure*,

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO}_{CO}>NCH_3.$$

während das intermediäre Product, das sich bei Behandlung dieses Imids mit Kalilauge bildet, und welches zwei Moleküle Wasser mehr als dieses enthält, das saure Methylaminsalz der Hydrastsäure,

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{COOH}_{COOH},\ NH_2CH_3$$

vorstellt.

Das Hydrastsäuremethylimid, $C_{10}H_7NO_4$, wurde aus der Hydrastininsäure, durch die Einwirkung von Oxydationsmitteln gewonnen. Wollen wir nun die Constitution der Hydrastininsäure entwickeln, so wird es vortheilhaft sein, zu der Verbindung $C_{10}H_7NO_4$ die Elemente von einem Molekül Wasser zu addiren, das Methylimid würde alsdann in die methylirte Hydrastaminsäure

$$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CONHCH_3}_{COOH}$$

übergehen.

Vergleicht man die Formel

$$C_{10}H_9NO_5,$$

welche alsdann erhalten wird, mit derjenigen der Hydrastininsäure,

$$C_{11}H_9NO_6,$$

so findet man, dass sich beide nur um »CO« unterscheiden.

Es lassen sich nun für die Hydrastininsäure drei Formeln aufstellen:

I. $$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{COOH}_{CO-CO-NHCH_3},$$

II. $$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2\begin{cases}CO\\ \\ C(OH)-COOH,\end{cases}NCH_3$$

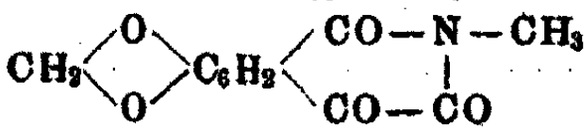
III. $$CH_2<^{O}_{O}>C_6H_2<^{CO-NHCH_3}_{CO-COOH}.$$

Die letzte Formel entspricht der Bildungsweise und den Umsetzungen der Hydrastininsäure am besten. Der Uebergang in das Methylimid geht in folgender Weise vor sich:

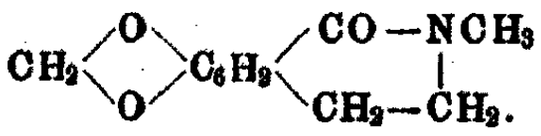
$$C_7H_4O_2\begin{cases}CONHCH_3\\ \\ CO-COOH\end{cases}+O=C_7H_4O_2<^{CO}_{CO}>NCH_3+H_2O+CO_2.$$

Wollen wir versuchen, von der Hydrastininsäure ausgehend die Constitution des Oxyhydrastinins zu entwickeln, so wird es, ehe wir

die Formeln beider vergleichen, vortheilhaft sein, von derjenigen der erstgenannten Verbindung die Elemente eines Moleküls Wasser in Abzug zu bringen. Die Hydrastininsäure, $C_{11}H_9NO_6$, würde alsdann in ihr Anhydrid, von der Formel $C_{11}H_7NO_5$ und der Constitution



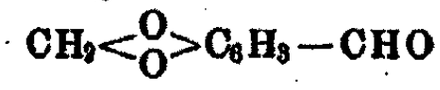
übergehen. Diese Verbindung, welche nicht erhalten werden konnte, weil die Hydrastininsäure beim Erhitzen für sich oder mit Methylamin unter Abspaltung von Kohlensäure zersetzt wird, enthält zwei Sauerstoffatome mehr und vier Wasserstoffatome weniger als das Oxyhydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_3$. Wir werden also, um zur Constitutionsformel des letzteren zu gelangen, zwei von den drei im hypothetischen Anhydrid der Hydrastininsäure befindlichen verfügbaren Sauerstoffatomen durch Wasserstoff zu ersetzen haben. Welche beiden zu wählen sind, darüber hat eine besondere, in der folgenden Abhandlung beschriebene Untersuchung Aufschluss ertheilt. Dem Oxyhydrastinin kommt demnach die Formel zu:



Das Oxyhydrastinin, $C_{11}H_{11}NO_3$, ist das erste Product der Oxydation des Hydrastinins, $C_{11}H_{13}NO_3$, und dieses enthält zwei Wasserstoffatome mehr als jenes. Man würde daher am einfachsten zu der Formel des Hydrastinins gelangen, wenn man annähme, dass letzteres die Gruppe »CHOH« da enthalte, wo sich im Oxyhydrastinin die Gruppe »CO« befindet. Nun ist aber bereits früher gezeigt worden, dass das Hydrastinin wie ein Aldehyd reagirt; dass es eine secundäre Basis ist, geht unzweifelhaft aus der folgenden Abhandlung hervor. Zieht man alles dies in Berücksichtigung, so kann man für das Hydrastinin nur die Formel

aufstellen.

Es ist demnach das Hydrastinin als ein Piperonal



aufzufassen, in welchem eines der beiden zum Aldehydrest in Orthostellung befindlichen Wasserstoffatome durch die Gruppe »$CH_2-CH_2-NHCH_3$« ersetzt ist.

Die nähere Beschreibung der hier erwähnten Abbauproducte des Hydrastins wird später an anderer Stelle erfolgen.

Berlin, chem. Abthlg. des pharmakol. Instituts.

431. Martin Freund: Zur Kenntniss des Hydrastins (VII).

(Eingegangen am 15. August.)

Wie schon so oft erwähnt, sind Narkotin und Hydrastin sowie ihre Spaltungsproducte, das Cotarnin und das Hydrastinin, sehr nahe Verwandte, und die Reactionen, denen man bei dem Einen begegnet, ist man auch sicher, bei dem Anderen anzutreffen.

Vor einiger Zeit hat nun Roser[1]) aus dem Cotarnin eine Reihe von Verbindungen hergestellt, welche ihn dazu führten für dasselbe die Constitutionsformel

$$C_8H_6O_3{<}\begin{matrix}CHO\\CH_2\end{matrix}.CH_2.NHCH_3$$

aufzustellen.

Ich bin, wie dies in der vorangehenden Abhandlung gezeigt worden ist, in Gemeinschaft mit S. Lachmann auf einem ganz anderen Wege für das Hydrastinin zu einer analogen Auffassung, nämlich zu der Formel

$$C_7H_4O_2{<}\begin{matrix}CHO\\CH_2\end{matrix}.CH_2.NHCH_3$$

gelangt.

Wenn es sich aber um die Entscheidung so wichtiger Fragen, wie die Constitution von Alkaloïden, handelt, kann man ein und dieselbe Thatsache nicht oft genug auf verschiedene Arten beweisen; ich habe daher die Versuche, welche Roser mit dem Cotarnin angestellt hat, auf das Hydrastinin ausgedehnt.

Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin.

Der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin habe ich schon einmal in Gemeinschaft mit W. Will[2]) kurz Erwähnung gethan; doch bedarf die damals gegebene Notiz wesentlicher Berichtigung. Das Product, welches man erhält, wenn man Hydrastinin kurze Zeit auf dem Wasserbade mit einem Ueberschuss von Jodmethyl digerirt und letzteres dann verdunstet, ist keine einheitliche Substanz. Löst man den Rückstand in heissem Wasser, so scheiden sich beim Erkalten schwach gelb gefärbte, schöne Nadeln ab. Aus dem stark eingedampften Filtrat krystallisirt eine viel leichter lösliche Verbindung, die als das jodwasserstoffsaure Salz des Hydrastinins, $C_{11}H_{11}NO_2.HJ$, erkannt wurde. Der Analyse wurde dasselbe nicht weiter unterworfen; doch lieferte die wässrige Lösung, mit Alkali versetzt, einen Körper vom Schmelzpunkt und allen sonstigen charakterischen Eigen-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 146.

[2]) Diese Berichte XX, 92.

schaften des Hydrastinins. — Die zuerst erwähnten Krystallnadeln, die sich aus der heissen, wässerigen Lösung des Reactionsproductes absondern, schmelzen nach einmaliger Krystallisation aus Wasser oder Alkohol bei 267°. Die Analyse zeigte, dass sie die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}NO_3J$ besitzen:

I. 0.2250 g Substanz gaben 0.3526 g Kohlensäure, 0.105 g Wasser.
II. 0.5182 g Substanz gaben 0.3405 g Jodsilber.
III. 0.4776 g Subtsanz gaben 0.3128 g Jodsilber.

	Berechnet für $C_{13}H_{18}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	42.97	42.7	—	—	pCt.
H	4.95	5.18	—	—	»
J	34.9	—	35.1	35.4	»

Der Körper ist also aus dem Hydrastinin, $C_{11}H_{13}NO_3$, durch Eintritt einer Methylgruppe für Wasserstoff und weitere Addition eines Moleküles Jodmethyl entstanden und die Reaction lässt sich, unter Berücksichtigung des Umstandes, dass nebenbei Hydrastininjodhydrat entsteht, durch folgende Gleichung wiedergeben:

$$2C_{11}H_{13}NO_3 + 2CH_3J = C_{11}H_{11}NO_2 . HJ + H_2O + (C_{11}H_{12}NO_3 . CH_3)CH_3J.$$

Das Hydrastinin erscheint demnach, wie dies auch nach den früher gemachten Erfahrungen zu erwarten war, als secundäre Basis, und die Formel $C_{11}H_{13}NO_3$ lässt sich also auflösen in

$$(C_{11}H_{12}O_3)NH.$$

Der Uebergang in die Hydrastinsäure sowie die Umsetzung der letzteren[1]) lassen nun aber keinen Zweifel daran, dass die Imidgruppe mit Methyl verbunden ist. Die Formel $(C_{11}H_{12}O_3)HN$ lässt sich daher weiter zergliedern in

$$(C_{10}H_9O_3)NHCH_3.$$

Da ferner in dem Molekül des Hydrastinins durch sein Verhalten gegen Hydroxylamin[2]) und andere Reactionen[3]) das Vorhandensein einer Aldehydgruppe nachgewiesen worden ist, so geht die letzte Formel $(C_{10}H_9O_3)NHCH_3$ also über in:

$$(C_9H_8O_2)<\begin{matrix}CHO\\NHCH_3\end{matrix}$$

und die durch Einwirkung von Jodmethyl hieraus entstehende Verbindung $(C_{11}H_{12}NO_3CH_3)CH_3J$ wird also wahrscheinlich die Constitution

$$(C_9H_8O_2)<\begin{matrix}CHO\\N(CH_3)_3J\end{matrix}$$

besitzen müssen.

---

[1]) Vergl. die vorangehende Abhandlung.
[2]) Diese Berichte XXII, 457.
[3]) Diese Berichte XX, 2400.

Bezeichnen wir die einwerthige Gruppe »($C_{10}H_9O_3$)« als »Hydrastyl«, so käme dem obigen Körper der Name Trimethylhydrastylammoniumjodid zu.

Die soeben beschriebene Reaction vollzieht sich mit der grössten Leichtigkeit; sie geht auch von statten, wenn man das Hydrastinin, gelöst in alkoholhaltigem Aether oder in Chloroform mit einem Ueberschuss von Jodmethyl zusammenbringt.

Digerirt man die wässrige Lösung des Jodids mit Chlorsilber, so gewinnt man beim Eindampfen des Filtrats weisse Krystalle des Ammoniumchlorids, $(C_{10}H_9O_3)N(CH_3)_3Cl$. Sie enthalten Wasser, welches sie leicht abgeben; in trocknem Zustande schmelzen sie bei 212—213°. Mit Patinchlorid giebt die wässrige Lösung eine gelbe, krystallinische Fällung.

0.1306 g Substanz gaben 0.0293 g Platin.

	Berechnet für $[(C_{10}H_9O_3).N(CH_3)_3Cl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	22.12	22.43 pCt.

Einwirkung von Hydroxylaminchlorhydrat auf Trimethylhydrastylammoniumjodid.

Besitzt das Trimethylhydrastylammoniumjodid in der That, wie dies oben behauptet, die Constitution

$$(C_9H_8O_2)<\begin{matrix}CHO\\N(CH_3)_3J,\end{matrix}$$

so muss die Aldehydgruppe im Moleküle desselben auch direct nachweisbar sein. Dies ist nun wirklich der Fall; versetzt man eine heisse, wässrige Lösung des Ammoniumjodides mit einer ebensolchen von salzsaurem Hydroxylamin, so scheiden sich alsbald prachtvolle, glänzende, etwas gelb gefärbte Nadeln ab, die etwas niedriger als das angewandte Jodid, nämlich bei 250° sich zersetzen, sich aber von vornherein von jenem durch ihre schwerere Löslichkeit unterscheiden. Dieselben besitzen, der Analyse zufolge, die Zusammensetzung $C_{13}H_{19}N_2O_3J$.

0.3085 g Substanz gaben 0.4691 g Kohlensäure und 0.1462 g Wasser.

Ber. für $C_{13}H_{19}N_2O_3J$		Gefunden
C	41.27	41.47
H	5.02	5.26 pCt.

Es ist also

$C_9H_8O_2<\begin{matrix}CHO\\N(CH_3)_3J\end{matrix}$ übergegangen in $C_9H_8O_2<\begin{matrix}CH=N(OH)\\N(CH_3)_3J.\end{matrix}$

Der neue Körper besitzt auch alle Eigenschaften eines Oxims; in Alkali ist er leicht löslich und wird durch Säuren unverändert wieder gefällt. Auffallend ist seine Beständigkeit gegen Alkalien im

Vergleich zu der weiter unten beschriebenen leichten Zersetzlichkeit des Trimethylhydrastylammoniumjodides. — Mit Platinchlorid giebt die heisse, wässerige Lösung des Oxims einen dunkelrothbraunen, aus feinen Krystallen bestehenden Niederschlag. — Das aus dem Jodid hergestellte Chlorid besitzt ähnliche Eigenschaften wie jenes, nur ist es in Wasser viel leichter löslich; es schmilzt bei etwa 245°.

Einwirkung von Alkali auf das Trimethylhydrastylammoniumjodid.

Die bereits vorhin für das Product der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin aufgestellte Formel $C_9H_9O_2{<}^{CHO}_{N(CH_3)_3J}$, welche aus der Auffassung des Hydrastinins als secundärer Basis mit grosser Wahrscheinlichkeit folgte, findet in dem Verhalten jener Substanz gegen Alkali vollkommene Bestätigung.

Der Körper ist in wässriger Lösung gegen Alkalien äusserst unbeständig; schon bei geringem Erwärmen findet eine Trübung der Lösung statt und es scheidet sich alsbald eine reichliche Menge von Oeltropfen ab, während gleichzeitig ein Gas entweicht, in welchem schon der charakteristische Geruch Trimethylamin vermuthen liess. Zum Nachweis wurde es in vorgelegter Salzsäure aufgefangen und in das Platindoppelsalz übergeführt.

0.2897 g Substanz gaben 0.1081 g Platin.

Ber. für $[N(CH_3)_3 . HCl]_2PtCl_4$	Gefunden
Pt 36.87	37.3 pCt.

Die in dem Kolben befindlichen Oeltropfen erstarren beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche aus wenig absolutem Alkohol in schwach gelblich gefärbten, rhombischen Tafeln vom Schmelzpunkt 78—79° krystallisirt. Die Verbindung ist in kaltem Wasser nicht, in heissem sehr wenig löslich, verflüchtigt sich mit den Dämpfen desselben und scheidet sich bei der Destillation im Dampfstrom im Kühler in Form schöner Blättchen aus. Von Alkohol, Aether und Chloroform wird sie leicht aufgenommen. — Wie aus der Herstellungsweise ersichtlich, ist der Körper gegen Alkalien einigermaassen beständig. Säuren dagegen zerlegen ihn schnell unter Abscheidung blauer Flocken. Bei der Reduction mit Natriumamalgam in wässerig-alkoholischer Lösung gewinnt man durch Verdünnen des Reactionsproductes mit Wasser schöne, feine, weisse Nadeln, die bei 82—83° schmelzen, aber noch nicht näher untersucht sind. — Die Analyse ergab für den neu gewonnenen Körper die Zusammensetzung $C_{10}H_8O_3$.

I. 0.2192 g Substanz gaben 0.5450 g Kohlensäure und 0.0943 g Wasser.
II. 0.1680 g Substanz gaben 0.4165 g Kohlensäure und 0.0768 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_8O_3$		Gefunden I.	II.
C	68.18	67.8	67.61 pCt.
H	4.54	4.78	5.04 »

Es hat sich also das Trimethylhydrastylammoniumjodid unter dem Einfluss des Alkalis nach folgender Gleichung zerlegt:

$$C_{13}H_{18}NO_3J + KOH = KJ + H_2O + N(CH_3)_3 + C_{10}H_8O_3.$$

Diese Spaltung ist ganz analog dem von A. W. Hofmann[1]) beobachteten Zerfall der Ammoniumbasen. Für die Constitution des entstandenen Körpers $C_{10}H_8O_3$ giebt diejenige des Ammoniumjodids, wie sie schon früher aufgestellt worden ist, einen Anhaltspunkt. War dieselbe richtig, so musste sich nach Abspaltung des Trimethylamins die Aldehydgruppe noch in der neuen Verbindung vorfinden. Dies ist nun, wie der folgende Versuch gelehrt hat, in der That der Fall, der Körper $C_{10}H_8O_3$ hat die Constitution

$$(C_9H_7O_2)CHO,$$

und ich möchte daher, um die Natur dieser Verbindung anzudeuten den Namen »Hydrastal« für dieselbe vorschlagen.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Hydrastal.

Bringt man Phenylhydrazin und Hydrastal in alkoholischer Lösung zusammen, so beginnt nach kurzer Zeit die Abscheidung von Nadeln, welche nach einmaligem Umkrystallisiren bei 103—104° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab Folgendes:

0.2704 g Substanz gaben 25.6 ccm Stickstoff bei 26° und 760 mm Druck.

Ber. für $(C_9H_7O_2)CH=N_2HC_6H_5$		Gefunden
N	10.52	10.56 pCt.

Oxydation von Hydrastal mit Kaliumpermanganat.

2 g Hydrastal — zerrieben in 100 ccm Wasser — wurden mit 4.5 g Kaliumpermanganat — gelöst in 100 ccm Wasser — portionsweise versetzt und jedesmal so lange geschüttelt, bis vollständige Entfärbung eingetreten war. Das Filtrat wurde auf etwa 1/6 seines Volumens eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Es schieden sich dabei schöne Nadeln ab, welche, aus Wasser krystallisirt, bei 158° schmolzen. Dieselben zeigten jedoch keinen sauren Charakter; sie lösten sich in Natriumcarbonat nicht auf; wohl aber in starker Kalilauge, woraus sie sich auf Zusatz von Säuren wieder ausschieden. — Das Filtrat von diesen Nadeln gab nach dem Neutralisiren mit Salzsäure auf Zusatz von Chlorbaryum einen Niederschlag. Derselbe

[1]) Diese Berichte XIV, 494.

wurde mit wenig Schwefelsäure zersetzt und das Filtrat mit Aether ausgeschüttelt. Hierbei wurde eine kleine Menge einer sauren, bei ca. 170° schmelzenden Verbindung gewonnen. Leider war die Quantität derselben zu gering, um nach weiterer Reinigung eine Analyse ausführen zu können und die Dazwischenkunft der Ferien hat die sofortige Wiederholung des Versuches in grösserem Maassstabe verhindert. Ich zweifle aber nicht daran, dass in dieser Substanz derselbe Körper vorliegt, der beim Abbau des Hydrastinins auf anderem Wege erhalten und in der vorangehenden Abhandlung unter dem Namen Hydrastsäure beschrieben worden ist. Da der letzteren die Constitution

$$C_7H_4O_2{<}^{COOH}_{COOH}$$

zukommt, so ist bei der Oxydation des Hydrastals ausser der darin befindlichen Aldehydgruppe noch eine Seitenkette mit zwei Kohlenstoffatomen in »Carboxyl« verwandelt worden. Die Formel des Hydrastals ist also aufzulösen in

$$C_7H_4O_2{<}^{COH}_{C_2H_3} = C_7H_4O_2{<}^{COH}_{CH{=}{=}CH_2}.$$

Die Formel des Trimethylhydrastylammoniumjodides

$$C_9H_8O_2{<}^{COH}_{N(CH_3)_3J}$$

bekommt alsdann folgendes Aussehen:

$$C_7H_4O_2{<}^{COH}_{C_2H_4-N(CH_3)_3J} = C_7H_4O_2{<}^{COH}_{CH_2-CH_2-N(CH_3)_3J},$$

während sich für das Hydrastinin

$$C_9H_8O_2{<}^{COH}_{NHCH_3}$$

die Constitution

$$C_7H_4O_2{<}^{COH}_{C_2H_4-NHCH_3} = C_7H_4O_2{<}^{COH}_{CH_2-CH_2-NHCH_3}$$

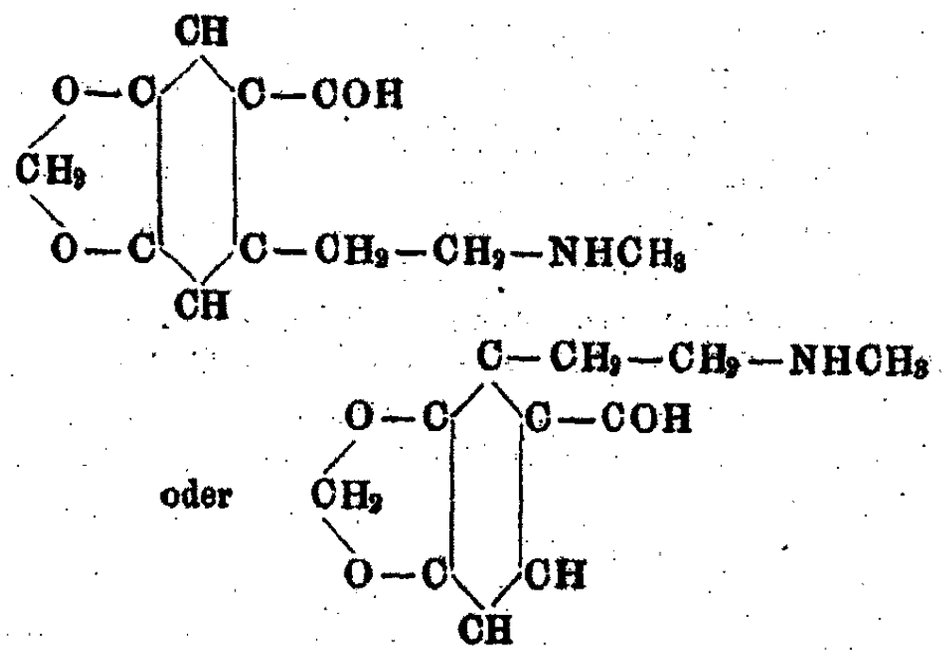
ergiebt, also dieselbe, zu der ich auch in Gemeinschaft mit S. Lachmann auf einem ganz anderen Wege gelangt bin.

Während es nun Roser, der, wie bereits erwähnt, für das Cotarnin die Formel

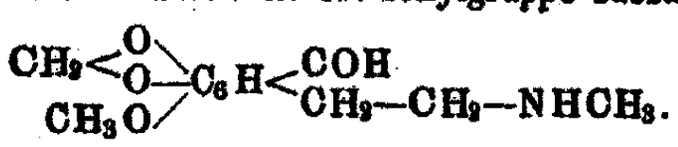
$$C_8H_6O_3{<}^{COH}_{CH_2-CH_2-NHCH_3}$$

aufgestellt hat, bisher nicht gelungen ist, die Richtigkeit seiner Vermuthung, dass der Rest »$C_8H_6O_3$« sich vom Benzol herleite, experimentell nachzuweisen, sind wir darin glücklicher gewesen. Wir haben gezeigt, dass das Hydrastinin als Piperonal aufzufassen ist, in welchem ein Wasserstoffatom in Orthostellung zur Aldehydgruppe durch

›($CH_3-CH_2-NHCH_3$)‹ *ersetzt ist*, demselben also eine von folgenden beiden Constitutionsformeln zuzuschreiben ist:

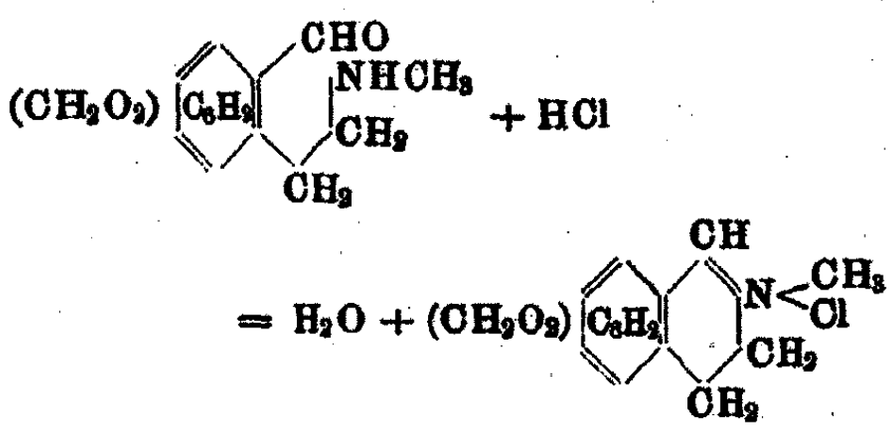


Hiermit ist aber auch die Constitution des Cotarnins aufgeklärt: es ist nichts anderes wie Hydrastinin, in welchem ein Wasserstoffatom des Benzolkerns durch die Methoxylgruppe substituirt ist:



Von jeder der beiden für das Hydrastinin gegebenen Formeln lassen sich zwei isomere Methoxylderivate herleiten; welche von diesen vier Formeln der Constitution des Cotarnins entspricht, das ist vorläufig noch nicht aufgeklärt.

Die Salze des Hydrastinins enthalten ebenso wie die des Cotarnins ein Molekül Wasser weniger als die freien Basen. Zur Erklärung dieser Erscheinung lässt sich, wie dies auch bereits Roser[1]) gethan, keine andere Annahme machen, als dass eine Ringschliessung stattfindet:



[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 170.

Ein ganz ähnliche Ringschliessung ist übrigens vor Kurzem von Wohl und Marckwald [1]) bei den von Amidoacetal sich herleitenden Harnstoffen beobachtet worden.

Die Salze des Hydrastinins wie auch die des Cotarnins sind also Derivate eines im Pyridinkern reducirten Isochinolins.

Der Uebergang des Hydrastinins in die Hydroverbindung, $C_{11}H_{13}NO_2$ [2]), bei der Reduction, in das Oxyhydrastinin [3]) bei der Oxydation, sowie die gleichzeitige Bildung beider Körper aus dem Hydrastinin unter dem Einfluss von Alkali [4]), finden mit jener Auffassung des Hydrastinins leicht ihre Erklärung. Die drei Verbindungen stehen zu einander im Verhältniss von Alkohol, Aldehyd und Säure. Nur der Aldehyd ist als solcher existenzfähig; der Alkohol und die Säure dagegen gehen sofort unter Wasserabspaltung in Isochinolinderivate über:

$$(CH_2O_2)<C_6H_2<\begin{matrix}CH_2OH\\CH_2-CH_2-NHCH_3\end{matrix}$$

$$= H_2O + (CH_2O_2)<C_6H_2<\begin{matrix}CH_2-N-CH_3\\|\\CH_2-CH_2,\end{matrix}$$

$$(CH_2O_2)<C_6H_2<\begin{matrix}COOH\\CH_2-CH_2-NHCH_3\end{matrix}$$

$$= H_2O + (CH_2O_2)<C_6H_2<\begin{matrix}CO-N-CH_3\\|\\CH_2-CH_2.\end{matrix}$$

Wie Goldschmidt [5]) neulich vom Papaverin nachgewiesen, so stehen nun auch die Spaltungsproducte von Hydrastin und Narkotin, und somit diese selbst, zum Isochinolin in nächster Beziehung, und es gewinnt somit den Anschein, als ob dieses als Stammsubstanz stickstoffhaltiger Pflanzenstoffe eine wichtige Rolle spiele.

Nachdem die Constitution des Hydrastins und Cotarnins ermittelt ist, scheint es an der Zeit, der Frage näher zu treten, in welcher Weise diese beiden Basen mit der Opiansäure zu Hydrastin resp. Narkotin vereinigt sind. Der Umstand, dass jedes der Spaltungsproducte die Aldehydgruppe enthält, deren directer Nachweis in den Alkaloïden bis jetzt nicht erbracht ist, erregt die Vermuthung, dass die Kohlenstoffe dieser Aldehydgruppen bei der Verknüpfung der Componenten eine wesentliche Rolle spielen.

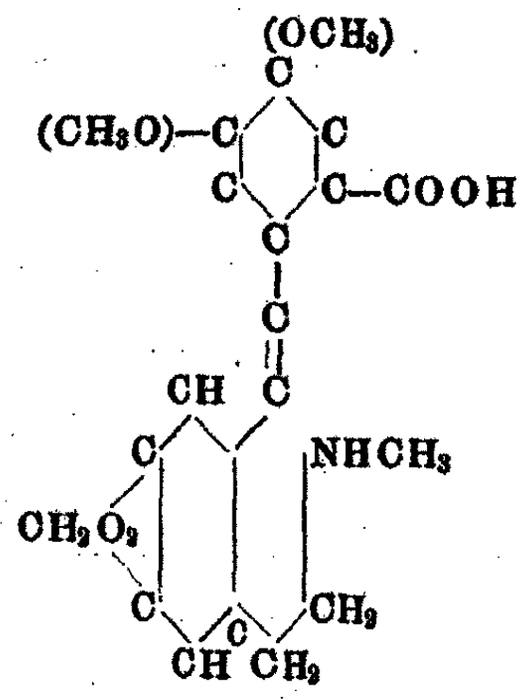
Vielleicht enthalten diese Alkaloïde die Gruppe —C≡C—; dieselbe würde dann bei der Oxydation unter Aufnahme von einem Molekül Wasser und einem Atom Sauerstoff an Stelle der doppelten

---

[1]) Diese Berichte XXII, 568.
[2]) Diese Berichte XX, 93.
[3]) Diese Berichte XXII, 456.
[4]) Diese Berichte XX, 2400.
[5]) Monatsh. für Chem. 6, 667.

Bindung gespalten werden und dabei zwei Aldehydgruppen liefern, von denen die eine der Opiansäure, die andere der Base angehört.

Der Zusammensetzung $C_{21}H_{21}NO_6$ des Hydrastins würde die *Constitutionsformel*



entsprechen.

Versuche zur Prüfung, ob eine ähnliche Auffassung Berechtigung habe, sind im Gange. Erweist sich die Speculation als richtig, so würde Hydrastin und Narkotin zum Papaverin in nahe Beziehung treten.

Einwirkung von Jodmethyl auf Hydrastinin in methylalkoholischer Lösung.

Während das Hydrastinin in ätherischer oder Chloroformlösung oder auch direct mit einem Ueberschuss von Jodmethyl behandelt, stets in das bei 267° schmelzende Trimethylhydrastylammoniumjodid übergeht, beobachtet man die Bildung eines anderen Körpers [1]), wenn man das Hydrastinin, in Methylalkohol gelöst, sei es in der Kälte oder in der Wärme, mit Jodmethyl behandelt. Es scheiden sich aus der Lösung bei einigem Stehen schöne Krystalle ab, die nach öfterem Umkrystallisiren aus Wasser oder verdünntem Alkohol farblos erhalten werden und dann bei 230—232° schmelzen. Der Methylalkohol, der zur Löung gedient und aus welchem sich jene Substanz abgesondert hat, hinterlässt beim Verdunsten eine krystallinische Masse, aus der etwas jodwasserstoffsaures Hydrastinin gewonnen werden konnte. Die bei 230° schmelzenden Krystalle haben, wie die Analysen ergaben, die Zusammensetzung $C_{13}H_{18}NO_3J$, sind also mit dem Tri-

[1]) Hr. Roser hat mir bereits vor längerer Zeit freundlichst mitgetheilt, dass er beim Cotarnin dieselbe Erscheinung beobachtet hat.

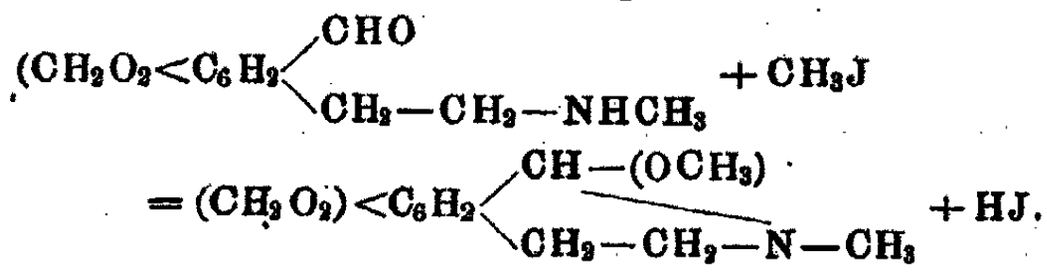
methylhydrastylammoniumjodid isomer. Da in ihnen lange Zeit eine Substanz von anderer Zusammensetzung vermuthet wurde, so sind wiederholt Präparate verschiedener Darstellung analysirt worden. Die Kohlenwasserstoffbestimmungen haben stets zu den richtigen Zahlen geführt, dagegen ist in zwei Analysen der Jodgehalt jedesmal zu hoch gefunden worden:

I. 0.2013 g Substanz lieferten 0.3158 g Kohlensäure und 0.0930 g Wasser.
II. 0.2095 » » » 0.3340 » » » 0.1032 » »
III. 0.2600 » » » 0.4073 » » » 0.1106 » »
IV. 0.2846 » » » 0.4448 » » » 0.1327 » »
V. 0.4588 » » » 0.3064 » Silber.
VI. 0.3725 » » » 0.2491 » »

	Berechnet für $(C_{11}H_{13}NO_3)CH_3J$	für $(C_{11}H_{12}NO_3.CH_3)CH_3J$	
C	41.54	42.97	pCt.
H	4.58	4.95	»
J	36.38	34.9	»

Gefunden						
I.	II.	III	IV.	V.	VI.	
42.79	43.48	42.7	42.63	—	—	pCt.
5.13	5.47	4.7	5.18	—	—	»
—	—	—	—	36.01	36.13	»

Durch Digestion mit Jodmethyl lässt sich der Körper in das höher schmelzende Product nicht umwandeln. Gegen Alkali ist er ausserordentlich beständig und kann ruhig damit in wässeriger Lösung, ohne Zersetzung zu erleiden, erhitzt werden. Ich möchte für diesen Körper den Namen »Hydrastininmethinmethyljodid« vorschlagen. Seine Constitution ist noch nicht sicher erforscht, jedoch liegt die Annahme nahe, dass er sich in folgender Weise gebildet habe:



Die so entstehende tertiäre Basis ginge dann sofort unter Aufnahme von Jodmethyl in die Verbindung $C_{13}H_{18}NO_3.J$ über, während die frei gewordene Jodwasserstoffsäure sich mit noch unangegriffenem Hydrastinin vereinigt.

Durch Digestion mit Chlorsilber verwandelt sich das Jodid in ein äusserst leicht lösliches Chlorid, welches beim Eindampfen des Filtrats als Oel zurückbleibt und erst nach einiger Zeit erstarrt. Auch dieses ist gegen Alkali beständig.

Die Lösung des Chlorids liefert ein krystallinisches Doppelsalz, welches bei der Analyse folgende Zahlen lieferte:

I. 0.2116 g Substanz gaben 0.0473 g Platin.

II. 0.1965 g Substanz gaben 0.2562 g Kohlensäure und 0.0760 g Wasser.

	Berechnet		Gefunden		
	für $(C_{12}H_{16}NO_3Cl)_2PtCl_4$	für $(C_{13}H_{18}NO_3Cl)PtCl_4$	I.	II.	
Pt	22.85	22.12	22.35	—	pCt.
C	33.82	35.47	—	35.56	»
H	3.75	4.08	—	4.29	»

Weitere Versuche zur Aufklärung dieser eigenthümlichen Umsetzung des Hydrastinins sind im Gange und ich hoffe in Kurzem darüber berichten zu können.

Berlin. Chem. Abth. des pharmakol. Institute.

---

432. Ferd. Tiemann: Ueber die mononitrirten Oxybenzaldehyde und ihre Methyläther.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXIV; vorgetragen in der Sitzung am 27. Mai vom Verfasser.)

Von den 10 durch die Theorie angezeigten, structurisomeren, mononitrirten Oxybenzaldehyden sind zur Zeit 5 bekannt, und von den 10 theoretisch möglichen, structurisomeren, mononitrirten Methoxybenzaldehyden sind bislang 6 erhalten worden.

Mononitrirte Oxybenzaldehyde.

Bei der directen Nitrirung von *p*-Oxybenzaldehyd entsteht ein Nitro-*p*-oxybenzaldehyd[1]), welcher, wie Richard Schniewind neuerdings im hiesigen Laboratorium beobachtet hat, durch Chamäleonlösung leicht zu der bei 185° schmelzenden *m*-Nitro-*p*-oxybenzoësäure oxydirt wird und bei der Methylirung in *m*-Nitro-*p*-methoxybenzaldehyd (*m*-Nitroanisaldehyd) übergeht und mithin *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd ist. Derselbe schmilzt etwas höher, als Herzfeld früher angegeben, bei 142°.

Durch Nitrirung von *o*-Oxybenzaldehyd (Salicylaldehyd) lassen sich unschwer 2 isomere Nitrosalicylaldehyde[2]) gewinnen. v. Miller[3])

---

[1]) Siehe Mazzara, Gazz. Chim. Ital. 1877, VII, 285 und Herzfeld, diese Berichte X, 1269.

[2]) Siehe Mazzara, Gazz. Chim. Ital. 1876, VI, 460.

[3]) Diese Berichte XX, 1928.

hat durch Oxydation derselben zu Nitrooxybenzoësäuren von bekannter Constitution festgestellt, dass der eine benachbarter und der andere asymmetrischer *m*-Nitrosalicylaldehyd ist. Der (*a*)-*m*-Nitrosalicylaldehyd schmilzt bei 126°, er bildet ein schwer lösliches Natriumsalz, sowie auch eine schwer lösliche Doppelverbindung mit saurem, schwefligsaurem Natrium, während der (*v*)-*m*-Salicylaldehyd bei 110° schmilzt und sowohl das Natriumsalz als auch die Doppelverbindung desselben mit Natriumhydrosulfit (Natriumbisulfit) sich in Wasser unschwer lösen.

v. Miller[1]) hat die erste Eigenschaft zur Trennung der beiden nebeneinander entstehenden Isomeren benutzt. Taege[2]) hat die Schwerlöslichkeit und dadurch bedingte leichte Krystallisationsfähigkeit der Natriumhydrosulfitdoppelverbindung des bei 126° schmelzenden (*a*)-*m*-Nitrosalicylaldehyds zuerst beobachtet, aber die beiden Isomeren, wie schon vor ihm Mazzara, durch Darstellung ihrer Baryumsalze von einander getrennt. Aus einer wässerigen Auflösung der Baryumsalze der beiden Isomeren krystallisirt zuerst das Baryumsalz des bei 110° schmelzenden (*v*)-*m*-Nitrosalicylaldehyds mit 2 Mol. Wasser in orangefarbenen Krystallen, während die Baryumverbindung des bei 126° schmelzenden (*a*)-*m*-Nitrosalicylaldehyds sich mit 3 bis 6 Mol. Wasser erst später in gelben Flittern ausscheidet.

Bei der Nitrirung von Benzaldehyd entsteht neben geringen Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd nur *m*-Nitrobenzaldehyd.

Wie ersichtlich sind unter den Producten einer vorsichtigen Nitrirung von *p*- und *o*-Oxybenzaldehyd bisher ebenfalls nur *m*-Nitroderivate aufgefunden worden.

Anders verhält sich der *m*-Oxybenzaldehyd.

Vor mehreren Jahren habe ich im Verein mit R. Ludwig[3]) gezeigt, dass bei dem Eintragen von 1 Th. *m*-Oxybenzaldehyd in 5 Th. gut abgekühlter Salpetersäure von 1.4 Vol.-Gew. oder durch Erwärmen von 1 Th. *m*-Oxybenzaldehyd mit 10 Th. Salpetersäure von 1.1 Vol.-Gew. zwei isomere Nitro-*m*-oxybenzaldehyde entstehen, von denen der eine bei 128°, der andere bei 166° schmilzt. Die beiden Körper sind auf folgendem Wege von einander zu trennen und im reinen Zustande zu erhalten:

Aus einer gesättigten Auflösung des Gemisches der beiden isomeren Nitro-*m*-oxybenzaldehyde in siedendem Wasser scheidet sich, solange die Temperatur der Lösung nicht unter 50° gesunken ist, ausschliesslich die bei 128° schmelzende Verbindung in gelben Nadeln aus. Erwärmt man die bei weiterem Erkalten fallenden Krystalli-

---

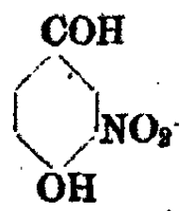
[1]) loc. cit.
[2]) Diese Berichte XX, 2109.
[3]) Diese Berichte XV, 3052.

sationen mit wenig Chloroform oder Benzol, so bleibt der in diesen Flüssigkeiten schwerlösliche, aus Wasser oder Alkohol in Nadeln krystallisirende, bei 166° schmelzende Nitro-*m*-oxybenzaldehyd ungelöst zurück, während ein Gemisch der beiden Isomeren in Lösung geht, das durch erneute Behandlung auf die soeben beschriebene Weise weiter in seine Bestandtheile zerlegt werden kann. Nach anderen isomeren Nitro-*m*-oxybenzaldehyden habe ich darin bislang vergeblich gesucht.

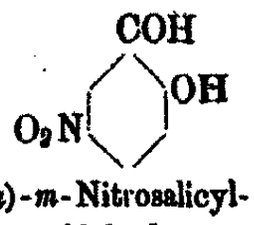
Aus den nachstehenden Erläuterungen erhellt, dass die in gelben, bei 128° schmelzenden Blättchen aus einer heissen wässerigen Lösung des Gemisches zuerst krystallisirende Substanz der (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd ist, während der in Nadeln krystallisirende, in Benzol und Chloroform schwerlösliche, bei 166° schmelzende Körper der (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd ist.

Neben dem zwar vorwiegend gebildeten *m*-Nitroderivat des *m*-Oxybenzaldehyds entstehen ziemlich erhebliche Mengen des asymmetrisch ortho-nitrirten *m*-Oxybenzaldehyds.

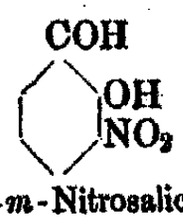
Die Constitution der erwähnten fünf bekannten Nitrooxybenzaldehyde wird durch die folgenden Schemata veranschaulicht:



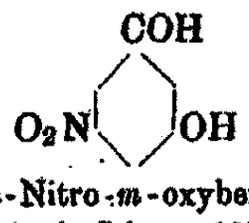
m-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd, Schmp. 142°.



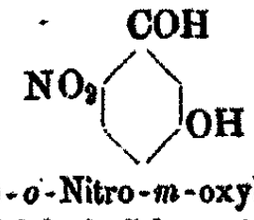
(*a*)-*m*-Nitrosalicylaldehyd, Schmp. 126°.



(*v*)-*m*-Nitrosalicylaldehyd, Schmp. 110°.



s-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, Schmp. 128°.



(*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd, Schmp. 166°.

Stellt man bei der Betrachtung der vorstehenden Formelbilder die Auffassung der Nitrooxybenzaldehyde als hydroxylirte Nitrobenzaldehyde in den Vordergrund, so ersieht man alsbald, dass alle vier durch die Theorie angezeigten hydroxylirten *m*-Nitrobenzaldehyde bekannt sind, dass dagegen von den vier theoretisch möglichen hydroxylirten *o*-Nitrobenzaldehyden nur der (*a*)-*m*-Oxy-*o*-nitrobenzaldehyd dargestellt ist und die drei hydroxylirten *o*-Nitrobenzaldehyde von den Formeln:

ebenso wie die beiden theoretisch möglichen hydroxylirten *p*-Nitrobenzaldehyde von den Formeln:

noch fehlen.

Mononitrirte Methoxybenzaldehyde.

Bei der Nitrirung von *p*-Methoxybenzaldehyd (Anisaldehyd) entsteht der bei 83.5° schmelzende *m*-Nitro-*p*-methoxybenzaldehyd (*m*-Nitroanisaldehyd), welcher, wie Einhorn und Grabfield[1]) gezeigt haben, ein metanitrirter Anisaldehyd sein muss, da die ausserdem allein noch in Frage kommende *o*-Stellung der Nitrogruppe zur Aldehydgruppe ausgeschlossen ist, weil die betreffende Verbindung unter der Einwirkung von Aceton und Alkalilauge keinen indigoartigen Farbstoff liefert, d. h. also die bekannte Reaction der *o*-nitrirten Benzaldehyde nicht giebt. Die nämliche Constitution ergiebt sich für die obige Verbindung aus der bereits erwähnten, von R. Schniewind nachgewiesenen Bildung derselben aus *m*-Nitro-*p*-oxybenzaldehyd. Es ist bemerkenswerth, dass die Methylirung des letzteren ziemlich schwer erfolgt.

Unter den Producten der Nitrirung von *o*-Methoxybenzaldehyd (Methylsalicylaldehyd) ist bislang nur ein mononitrirter Methylsalicylaldehyd vom Schmelzpunkt 89—90° aufgefunden worden[2]), welchen Schnell[3]) durch den auf einem Umwege bewirkten Austausch der Nitrogruppe gegen eine Methoxylgruppe in Dimethylgentisinaldehyd übergeführt und dadurch als asymmetrischen *m*-Nitro-*o*-methoxybenzaldehyd charakterisirt hat.

Ludwig und ich[4]) haben gezeigt, dass der bei 128° schmelzende Nitro-*m*-oxybenzaldehyd bei der Methylirung einen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd liefert, welcher in compacten Krystallen bei 107°, in feinen Nadeln bei 104—105° schmilzt und mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaction nicht giebt, während das Methylderivat des bei 166° schmelzenden Nitro-*m*-oxybenzaldehyds bei 82—83° schmilzt und sich mit grösster Leichtigkeit in alkalischer Lösung mit Aceton zu einem blauen indigoartigen Farbstoff condensirt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 243, 370.

[2]) Voswinckel, diese Berichte XV, 2027 und Schnell, ibid. XVII, 1382.

[3]) loc. cit.

[4]) Diese Berichte XV, 3052.

In dem bei 166° schmelzenden Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und seinem Methylderivat, dem bei 82—83° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, muss daher die Nitrogruppe in einer Orthobeziehung zur Aldehydgruppe stehen; die Versuche von Ludwig und mir hatten es dagegen unentschieden gelassen, ob die Nitrogruppe in dem bei 128° schmelzenden Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und in seinem Methylabkömmling, dem bei 107° bezw. 104—105° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, sich in der Meta- oder Parabeziehung zur Aldehydgruppe befindet.

Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf *m*-Methoxybenzaldehyd werden alsbald zwei Wasserstoffatome so leicht durch Nitrogruppen ersetzt, dass Ludwig und ich [1]) auf diesem Wege nur zu zwei isomeren Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyden und nicht zu mononitrirten *m*-Methoxybenzaldehyden gelangt sind. Ulrich [2]) hat indessen gezeigt, dass bei Innehaltung ganz bestimmter Vorsichtsmaassregeln auch durch directe Nitrirung von *m*-Methoxybenzaldehyd *mononitrirte* *m*-Methoxybenzaldehyde zu erhalten sind. Nach Ulrich bilden sich dabei drei isomere Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde, welche bei 83°, 107° und 98° schmelzen sollen. Nach Ulrich geben die beiden ersten Aldehyde mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaction und enthalten demnach die Nitrogruppen in der Orthobeziehung zu der Aldehydgruppe. Der bei 98° schmelzende Aldehyd soll diese Reaction nicht geben und müsste demnach ein para- oder metanitrirter *m*-Methoxybenzaldehyd sein.

Wie ersichtlich, ergiebt sich sowohl aus Ludwig's und meinen, als auch aus Ulrich's Versuchen, dass es einen bei 83° schmelzenden ortho-nitrirten *m*-Methoxybenzaldehyd giebt; die übrigen Ergebnisse der Arbeiten von Ulrich einerseits und von Ludwig und mir andererseits stehen dagegen nicht im Einklang, denn von dem in compacten Krystallen bei 107° und in zarten Nadeln bei 104—105° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd haben Ludwig und ich mit grösster Bestimmtheit nachgewiesen, dass er die Indigoreaction nicht giebt, d. h. ein ortho-nitrirter *m*-Methoxybenzaldehyd nicht sein kann, und einen bei 98° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd haben Ludwig und ich überhaupt nicht aufgefunden.

Ulrich hat schliesslich einen bei 63° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd durch Nitrirung und Aboxydation einer aus dem *m*-Methoxybenzaldehyd durch Condensation mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhaltenen Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure dargestellt. Ulrich hat diese Säure durch Austausch der Nitrogruppe gegen eine Hydroxylgruppe in Ferulasäure, d. h.: parahydroxylirte, metamethoxy-

---

[1]) Diese Berichte XV, 2055.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2571.

lirte Zimmtsäure umgewandelt und so dargethan, dass darin die Nitrogruppe in der Parabeziehung zu der Kohlenstoffseitenkette steht. Dadurch ist aber auch der bei der Aboxydation der obigen Säure sich bildende, bei 63° schmelzende Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd als *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd charakterisirt.

Zu dem bei 63° schmelzenden *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd kann man auch, ausgehend vom *p*-Nitrotoluol, gelangen. Dieser von Landsberg [1]) aufgefundene Weg ist von Fr. Rieche in der nachstehenden Mittheilung näher erläutert. Die Landsberg'sche Synthese ist besonders interessant, weil im Verlauf derselben eine eigenartige Verschiebung eines Chloratoms einzutreten scheint. Ueber die behufs Aufklärung dieser auffallenden Erscheinung unternommenen und noch nicht abgeschlossenen Versuche gedenke ich später zu berichten.

Um die im Vorstehenden dargelegten, auf die Mononitroderivate des *m*-Methoxybenzaldehyds bezüglichen Widersprüche der von verschiedenen Autoren erhaltenen Resultate aufzuklären und um einige bislang nur in Patentbeschreibungen enthaltene Angaben zu controliren, habe ich Hrn. Fr. Rieche zu einer Untersuchung veranlasst, deren Ergebnisse in der hiernach abgedruckten Abhandlung ausführlich dargelegt sind. Die für die Aufklärung der Constitution der mononitrirten *m*-Methoxybenzaldehyde wichtigen Resultate derselben sind die folgenden:

Durch sehr vorsichtige Nitrirung des *m*-Methoxybenzaldehyds ist in der That ein aus drei isomeren Mononitro-*m*-methoxybenzaldehyden bestehendes Gemisch zu erhalten. Löst man dasselbe in siedendem Benzol, so krystallisirt beim Erkalten zunächst ausschliesslich der bei 102° schmelzende (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in dicken, rhombischen Tafeln und Säulen aus. Wenn man aus der Mutterlauge von diesen Krystallen das Lösungsmittel verjagt und die zurückbleibende Krystallmasse der Destillation im Dampfstrome unterwirft, so geht mit den Wasserdämpfen zunächst der bei 83° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd über, während der bei 104° schmelzende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd im Destillationskolben zurückbleibt. Die angeführten drei isomeren Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde sind als chemische Individua durch Umwandlung in ihre Aldoxime, häufiges Umkrystallisiren derselben und Regeneriren aus den Aldoximen durch salpetrige Säure charakterisirt worden. Diese Umwandlung wurde selbstverständlich erst vorgenommen, wenn die Aldehyde nach dem Umkrystallisiren aus den verschiedensten Lösungsmitteln constante Schmelzpunkte zeigten, und jeder der drei isomeren Körper wurde als rein erst angesprochen, wenn er vor und nach der Umwandlung in Aldoxim bei derselben Temperatur schmolz. Durch einen Vergleich der auf verschiedenen Wegen dargestellten

[1]) D. R.-P. 37076 vom 31. März 1886.

Präparate wurde festgestellt, dass der bei 83° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd mit dem von Ludwig und mir aus dem bei 166° schmelzenden (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd erhaltenen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und der bei 104° schmelzende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd mit dem von Ludwig und mir aus dem bei 128° schmelzenden (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd erhaltenen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd identisch ist.

Der bei 102° schmelzende (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und der bei 83° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd geben beide mit Aceton und Natronlauge die Indigoreaction. Ulrich hat daher Recht, dass bei der directen vorsichtigen Nitrirung von *m*-Methoxybenzaldehyd zwei isomere Orthonitroderivate des *m*-Methoxybenzaldehyds entstehen; nur schmilzt der von Ludwig und mir früher nicht erhaltene zweite *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd nicht bei 107°, sondern bei 102°.

Der bei directer Nitrirung ausserdem entstehende (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd giebt, wie schon einmal angeführt, die Indigoreaction nicht, schmilzt aber, wie Ludwig und ich früher beobachtet bei 104—105° und nicht, wie Ulrich angiebt, bei 98°.

Der bei 63° schmelzende *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd lässt sich am leichtesten nach dem Landsberg'schen synthetischen Verfahren aus *p*-Nitrotoluol erhalten. Nach Ulrich ist dieser Körper nur schwierig zu gewinnen, weil der *m*-methoxyzimmtsaure Methyläther beim Nitriren immer wesentliche Mengen eines Dinitroproductes neben *p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäuremethyläther liefert und weil die *p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure selbst bei vorsichtigster Aboxydation nur geringe Ausbeuten an Aldehyd giebt.

Ueber die Constitution des bei 63° schmelzenden *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds können Zweifel nicht obwalten.

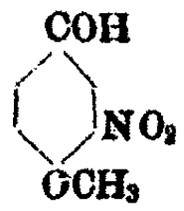
Im Vorstehenden habe ich die Namen auch der übrigen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde bereits durch die erforderlichen Stellungsbezeichnungen der Nitrogruppen ergänzt; die Constitution dieser Körper ergiebt sich wie folgt:

Der bei 102° schmelzende *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd ist von Fr. Rieche[1]) in die von Griess[2]) ihrer Constitution nach genau erforschte (*v*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzoësäure übergeführt und dadurch als benachbarter *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd charakterisirt worden. Das aus dem *m*-Methoxybenzaldehyd erhaltene, bei 83° schmelzende, zweite Orthonitroderivat muss demnach asymmetrischer *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd sein, und für den bei 104° schmelzenden Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bleibt mithin nur noch die vierte, der

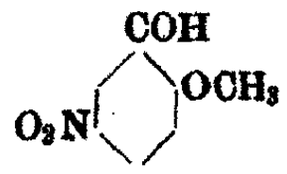
[1]) Siehe die folgende Mittheilung.
[2]) Diese Berichte XX, 405.

Theorie nach mögliche Constitution, die eines (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds übrig. Aus den vorstehenden Betrachtungen ergiebt sich auch, dass der bei 128° schmelzende Nitro-*m*-oxybenzaldehyd (*s*)-*m*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd und der bei 166° schmelzende Nitro-*m*-oxybenzaldehyd (*a*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzaldehyd ist.

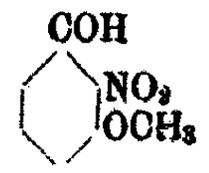
Die Constitution der zur Zeit bekannten Nitromethoxybenzaldehyde wird durch die folgenden Schemata veranschaulicht:



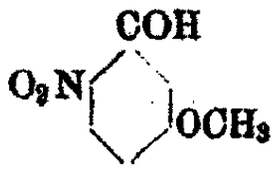
m-Nitro-*p*-methoxybenzaldehyd, Schmelzpunkt 83.5°.



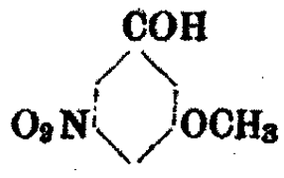
(*a*)-*m*-Nitro-*o*-methoxybenzaldehyd, Schmelzpunkt 89—90°.



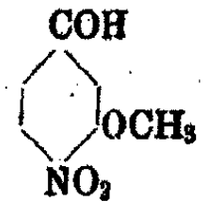
(*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Schmelzpunkt 102°.



(*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Schmelzpunkt 83°.

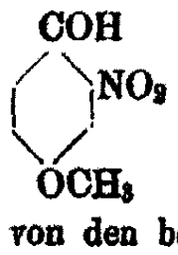
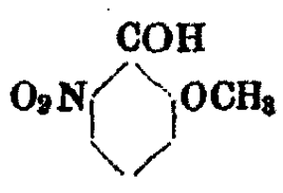


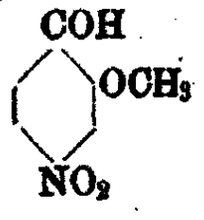
(*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Schmelzpunkt 104°.



p-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, Schmelzpunkt 68°.

Stellt man bei der Gruppirung der obigen Isomeren die Auffassung derselben als methoxylirte Nitrobenzaldehyde in den Vordergrund, so ersieht man alsbald, dass von den vier durch die Theorie angezeigten methoxylirten *m*-Nitrobenzaldehyden drei bekannt sind und nur die Verbindung von der Formel noch fehlt, welche sich voraussichtlich leicht durch Methylirung des bekannten (*v*)-*m*-Nitro-*o*-oxybenzaldehyds [(*v*)-*m*-Nitrosalicylaldehyds] wird gewinnen lassen. Von den theoretisch möglichen vier isomeren methoxylirten *o*-Nitrobenzaldehyden sind zwei dargestellt worden, während die Verbindungen von den Formeln

 und 

noch fehlen, und von den beiden methoxylirten *p*-Nitrobenzaldehyden ist einer bekannt, der andere von der Formel  dagegen noch aufzufinden.

Wenn man andrerseits die obigen Körper als Nitroabkömmlinge der Methoxybenzaldehyde betrachtet, so erhellt, dass alle vier theoretisch möglichen Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde dargestellt, dagegen drei Nitroderivate des *o*-Methoxybenzaldehyds und ein Nitroderivat des *p*-Methoxybenzaldehyds noch fehlen.

Die Nitroderivate des *m*-Methoxybenzaldehyds haben die Aufmerksamkeit der theoretischen und praktischen Chemiker in besonderer Weise in Anspruch genommen, weil man hoffen durfte, sie gleichzeitig zur Synthese sowohl methoxylirter Indigos als auch von Vanillin zu verwerthen. Diese Hoffnung hat sich wenigstens theoretisch verwirklicht, soweit methoxylirte Indigofarbstoffe in Betracht kommen. Dahingegen hat sich der *m*-Oxybenzaldehyd, bezw. der *m*-Methoxybenzaldehyd bisher als ein ungeeignetes Ausgangsmaterial für die Synthese des Vanillins erwiesen; man hat einen grossen Umweg einschlagen müssen, um von *m*-Oxybenzaldehyd aus zu dem zum Vanillin in näherer Beziehung stehenden *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zu gelangen, und es hat sich gezeigt, dass man denselben Körper weit bequemer auf einem anderen Wege (Synthese von Landsberg) unter Anwendung eines viel leichter zugänglichen Ausgangsmaterials erhalten kann.

---

433. Friedrich Rieche: Ueber die vier isomeren Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde [1]).

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCXXXXV.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Mai von Hrn. Tiemann.)

Um zur Aufklärung der in der vorstehenden Mittheilung erläuterten Verhältnisse, soweit dabei die mononitrirten *m*-Methoxybenzaldehyde in Betracht kommen, beizutragen, habe ich die folgenden Versuche angestellt:

Ich habe im Wesentlichen den Vorschriften von Tiemann und Ludwig [2]) folgend, mir zunächst *m*-Oxybenzaldehyd durch Nitriren des Benzaldehyds, sowie subsequentes Amidiren, Diazotiren und

---

[1]) Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Berliner Universität vorgelegten Inaugural-Dissertation von Fr. Rieche.

[2]) Diese Berichte XV, 2043.

Hydroxyliren des so erhaltenen, bei 58° schmelzenden *m*-Nitrobenzaldehyds dargestellt. Das Amidiren des *m*-Nitrobenzaldehyds wird durch Zinnchlorür und Salzsäure bewirkt. Der entstandene *m*-Amidobenzaldehyd wird nicht isolirt, sondern alsbald in der zinnchloridhaltigen Lösung durch Natriumnitrit diazotirt und durch Aufkochen der Flüssigkeit hydroxylirt. Der gebildete *m*-Oxybenzaldehyd wird der Lösung durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Unbequem bei diesem Verfahren ist der Umstand, dass grosse Mengen von Zinnchlorid gleichzeitig mit dem *m*-Oxybenzaldehyd in den Aether übergehen. Tiemann und Ludwig schlagen vor, das Zinn aus der wässerigen Lösung des bei dem Absieden des Aethers bleibenden Rückstandes mit Ammoniak zu fällen, von der abgeschiedenen Zinnsäure zu filtriren und aus dem Filtrat nach dem Ansäuern den *m*-Oxybenzaldehyd wiederum mit Aether auszuschütteln. Diese Operation ist zeitraubend und verlustbringend, wenn man den voluminösen Zinnniederschlag nicht äusserst sorgfältig auswäscht. Nach meinen Erfahrungen lässt sich das Zinntetrachlorid von dem *m*-Oxybenzaldehyd bequemer trennen, wenn man das auf dem obigen Wege erhaltene, ein rothbraunes Oel bildende Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, gehörig durchschüttelt, den *m*-Oxybenzaldehyd von Neuem in Aether aufnimmt und diese Operation eventuell ein- bis zweimal wiederholt. Ist die vollständige Abscheidung des Zinntetrachlorids gelungen, so hinterlässt der Aether bei dem Verdunsten einen alsbald erstarrenden öligen Rückstand, welcher bei einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser reinen, bei 104° schmelzenden *m*-Oxybenzaldehyd liefert.

Die Methylirung des *m*-Oxybenzaldehyds, d. h. die Umwandlung desselben in *m*-Methoxybenzaldehyd ist nach der von Tiemann und Ludwig gegebenen Vorschrift ohne Schwierigkeit auszuführen. Der *m*-Methoxybenzaldehyd ist mit Wasserdämpfen flüchtig und durch Destillation im Dampfstrom leicht zu reinigen. Den Siedepunkt des *m*-Methoxybenzaldehyds habe ich ebenso wie die genannten Autoren bei 230° (uncorr.) beobachtet.

Darstellung von Mononitroderivaten des *m*-Methoxybenzaldehyds.

Dieselben lassen sich, wie zuerst Ulrich [1]) genauer präcisirt hat, erhalten, wenn man Salpetersäure bei niederer Temperatur während einer begrenzten Zeit auf *m*-Methoxybenzaldehyd einwirken lässt. Ich habe die Innehaltung der folgenden Bedingungen zweckmässig gefunden:

[1]) Diese Berichte XVIII, 2571.

Der *m*-Methoxybenzaldehyd wird in die fünffache Menge Salpetersäure von 1.46 Volumgewicht bei 0° vorsichtig eingetragen, nachdem man die zur Anwendung kommende Salpetersäure durch Erwärmen auf dem Wasserbade von niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs befreit hat. Es findet nicht alsbald eine Einwirkung statt. Man lässt daher das Gemisch ruhig stehen, indem man fortwährend den Verlauf der Nitrirung an Proben beobachtet, welche man mit einem Glasstabe herausnimmt und mit Wasser auf einem Uhrglase verreibt. Sobald das sich ausscheidende Oeltröpfchen beim Verreiben erstarrt, ist die Mononitrirung des *m*-Methoxybenzaldehyds erfolgt. Man gelangt in wenigen Minuten zu diesem Ziele, wenn man die Temperatur des Nitrirungsgemisches auf 5° steigen lässt. Wenn die concentrirte Salpetersäure nach dieser ersten Einwirkung auch nur wenig längere Zeit mit den gebildeten Mononitroderivaten des *m*-Methoxybenzaldehyds in Berührung bleibt, so erhält man ausschliesslich die von Tiemann und Ludwig[1]) beschriebenen beiden Dinitro-*m*-methoxybenzaldehyde. Sobald man daher auf die angegebene Weise constatirt hat, dass überhaupt eine Einwirkung der Salpetersäure auf den *m*-Methoxybenzaldehyd stattgefunden hat, giesst man das Nitrirungsgemisch in Wasser und verfährt mit dem niedersinkenden, nach kurzer Zeit erstarrenden, schweren Oele wie folgt:

Man wäscht die Krystallmasse behufs Entfernung anhaftender Säure mit Sodalösung und Wasser, trocknet alsdann und löst in siedendem Benzol. Daraus scheiden sich beim Erkalten dicke, rhombische Tafeln und Säulen ab, welche bei 102° schmelzen. Dieselben bestehen aus reinem (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd. Ich füge den Namen der aus dem Gemisch isolirten isomeren Nitroproducte alsbald die erforderlichen Stellungsbezeichnungen bei, obschon der Nachweis der Stellung der Nitrogruppe im Molekül dieser Verbindungen erst im Verlauf der nachstehend beschriebenen Versuche erbracht wird.

Im kalten Benzol gelöst bleibt ausser Spuren der soeben erwähnten Verbindung ein Gemenge von (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd und von (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd. Eine rationelle Trennung der zuletzt erwähnten beiden Substanzen lässt sich herbeiführen, indem man aus der Lösung das Benzol abdestillirt und den Rückstand der Destillation im Dampfstrome unterwirft. Zuerst geht dabei nur der bei 83° schmelzende (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd über, während der (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in dem Destillationsgefäss zurückbleibt. Derselbe kann durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht rein gewonnen werden und schmilzt alsdann bei 104°.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2058.

v-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd,

$C_6H_3(\overset{1}{C}HO)(\overset{2}{N}O_2)(O\overset{3}{C}H_3)$.

Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, siedendem Benzol, Chloroform, Eisessig und Aceton. Von heissem Wasser wird er nur sehr wenig und garnicht von Ligroïn aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt, wie schon bemerkt, constant bei 102°. Er bildet mit Natriumbisulfit eine in Wasser leicht lösliche Doppelverbindung, reducirt ammoniakalische Silberlösung, röthet durch schweflige Säure entfärbte Fuchsinlösung und condensirt sich mit Aceton und Natronlauge zu einem dimethoxylirten Indigo.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_8	96	53.04	52.76
H_7	7	3.87	3.82
N	14	7.73	—
O_4	64	35.36	—
	181	100.00	

(*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim,

$C_6H_3(\overset{1}{C}H:N.OH)(\overset{2}{N}O_2)(O\overset{3}{C}H_3)$,

bildet sich in bekannter Weise leicht aus dem betreffenden Aldehyd und Hydroxylamin. Die aus Wasser umkrystallisirte Verbindung schmilzt bei 170°. Das obige Aldoxim löst sich leicht in Alkalilauge wird daraus durch Säuren unverändert gefällt, wird selbst von heissem Wasser schwer, leicht jedoch von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aber nicht von Ligroïn aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	48.98	49.39	—
H_8	8	4.08	4.29	—
N_2	28	14.29	—	14.17
O_4	64	32.65	—	—
	196	100.00		

Aus dem vorstehend beschriebenen Aldoxim lässt sich der zugehörige Aldehyd nicht durch Kochen mit Salzsäure und nur spurenweise durch längeres Erhitzen mit Eisenchlorid regeneriren; die Umwandlung erfolgt dagegen mit quantitativen Ausbeuten, wenn man das Aldoxim in Alkalilauge oder Alkohol löst, die äquivalente Menge Natriumnitrit hinzufügt, darauf mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert, einige Minuten bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt und alsdann erwärmt, bis die nach der Gleichung

$$RCH:NOH + HNO_2 = RCHO + H_2O + N_2O$$

eintretende Stickoxydulentwickelung aufhört. Auf gleichem Wege lassen sich auch aus anderen Aldoximen die zugehörigen Aldehyde leicht regeneriren und im völlig reinen Zustande gewinnen.

Der aus dem vorstehend beschriebenen Aldoxim regenerirte (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd schmolz genau bei 102°.

Phenylhydrazon des (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds,

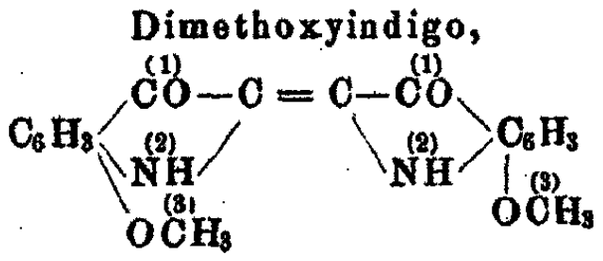
$$C_6H_3(\overset{1}{C}H:\overset{1}{N}.NHC_6H_5)(\overset{2}{N}O_2)(\overset{3}{O}CH_3).$$

Das in bekannter Weise hergestellte Phenylhydrazon des (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, orangerothe, bei 134° schmelzende Nadeln, die unlöslich in Wasser, wenig löslich in Ligroïn und leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	61.99	62.10	—
H_{13}	13	4.80	5.02	—
N_3	42	15.50	—	15.53
O_3	48	17.71	—	—
	271	100.00		

Dimethoxyindigo,



Wenn man den (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd in Aceton löst und einige Tropfen Natronlauge hinzufügt, so tritt eine schwach rothgelbe Färbung der Flüssigkeit ein. Verdünnt man nun mit Wasser, so geht die Farbe zuerst in Grün und alsdann in ein sattes Blau über, indem sich der entstandene dimethoxylirte Indigo flockig ausscheidet. Derselbe löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, dagegen nicht in Ligroïn und Wasser. Er lässt sich aus Chloroform in prachtvollen, glänzenden Nadeln krystallisirt erhalten. Im durchfallenden Lichte erscheinen dünne Schichten des Farbstoffes rein blau, im auffallenden Lichte violett; beim Reiben nimmt die Substanz Metallglanz an; sie sublimirt beim Erhitzen in violettschillernden, dünnen Blättchen.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet für $C_{18}H_{14}N_2O_4$		Gefunden
N	8.70	8.80 pCt.

(*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(\overset{2}{N}O_2)(\overset{3}{O}CH_3)$.

Der obige Aldehyd lässt sich durch Kaliumpermanganat und noch leichter durch Kochen mit gefälltem Silberoxyd zu der entsprechenden Säure oxydiren. Diese löst sich in heissem Wasser, leicht auch in Alkohol, Essigsäure und Aceton, schwieriger in Aether und noch weniger in Chloroform und Benzol. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in weissen Blättchen, welche bei 225° anfangen sich zu bräunen und bei 251° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	48.73	48.71	—
H_7	7	3.55	4.08	—
N	14	7.11	—	7.11
O_5	80	40.61	—	—
	197	100.00		

Das Silbersalz der (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure bildet metallisch glänzende, in Wasser lösliche Krystalle.

Silberbestimmung:

Berechnet für $C_8H_6AgNO_5$		Gefunden
Ag	35.53	35.52 pCt.

Umwandlung der (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure in (*v*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzoësäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(\overset{2}{N}O_2)(\overset{3}{O}H)$.

Die obige Säure lässt sich durch Digeriren mit Salzsäure nicht entmethyliren, ohne weitergehende Zersetzungen zu erleiden. Die Methoxylgruppe derselben ist aber gegen die Amidgruppe glatt auszutauschen, wenn man die (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure einige Stunden mit wässerigem Ammoniak in zugeschmolzenen Röhren bei 180° digerirt. Die so erhaltene (*v*)-*o*-Nitro-*m*-amidobenzoësäure bildet dunkelgelbe Krystalle, welche sich gegen 195° zersetzen. Kocht man dieselbe mit Kalilauge, so wird die Amidogruppe gegen den Wasserrest ausgetauscht und auf diesem Umwege die durch einen charakteristischen, süssen Geschmack ausgezeichnete, von P. Griess[1]) genau untersuchte (*v*)-*o*-Nitro-*m*-oxybenzoësäure gebildet. Die relative Stellung der Nitrogruppe in den vorstehend beschriebenen Körpern ergiebt sich aus diesem Versuche, wodurch die Constitution derselben vollständig aufgeklärt wird.

[1]) Diese Berichte XI, 1734.

(*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd,

$$C_6H_3.(\overset{1}{C}HO)(\overset{3}{O}CH_3)(\overset{6}{N}O_2).$$

Dieser Körper schmilzt, wie schon bemerkt, bei 83°, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Wasser und Ligroïn und ist mit Wasserdämpfen unschwer flüchtig. Er liefert unter der Einwirkung von Aceton und Natronlauge einen indigoartigen Farbstoff, die Nitrogruppe desselben muss daher in der Orthobeziehung zu der Aldehydgruppe stehen. Da sich von dem *m*-Methoxybenzaldehyd nur zwei isomere Orthonitroderivate ableiten und der bei 102° schmelzende Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd als (*v*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd charakterisirt ist, kann der bei 83° schmelzende Körper nur (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd sein.

Der (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd bildet mit Natriumbisulfit eine in Wasser ziemlich lösliche Doppelverbindung und reagirt in normaler Weise auf Hydroxylamin und Phenylhydrazin.

Elementaranalysen des Körpers sind bereits von Tiemann und Ludwig mitgetheilt, weshalb ich davon Abstand nehme, diese Mittheilung mit weiteren bezüglichen Zahlen zu beschweren.

(*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim,

$$C_6H_3(\overset{1}{C}H:NOH)(\overset{3}{O}CH_3)(\overset{6}{N}O_2),$$

auf bekanntem Wege hergestellt, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Aceton, weniger leicht in Benzol und nicht in Ligroïn. Die reine Verbindung schmilzt bei 152° und liefert unter der Einwirkung von salpetriger Säure den entsprechenden Aldehyd, scharf bei 83° schmelzend.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	48.98	49.30	—
H_8	8	4.08	4.51	—
N	28	14.29	—	14.34
O_4	64	32.65	—	—
	196	100.00		

Phenylhydrazon des (*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds,

$$C_6H_3(CH:N.\overset{1}{N}HC_6H_5)(\overset{3}{O}CH_3)(\overset{6}{N}O_2).$$

Die auf bekanntem Wege dargestellte Verbindung krystallisirt aus Alkohol in blutrothen, starken Prismen vom Schmelzpunkt 154°. Sie ist ausser in Alkohol, in Benzol und Chloroform leicht löslich, weniger in Aether und nicht in Ligroïn.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	61.99	61.79	—
H_{13}	13	4.80	4.80	—
N_3	42	15.50	—	15.53
O_8	48	17.71	—	—
	271	100.00		

(*a*)-*o*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure,

$C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(O\overset{3}{C}H_3)(N\overset{6}{O}_2)$.

Dieselbe entsteht aus dem entsprechenden Aldehyd durch Oxydation sowohl mit Kaliumpermanganat als auch mit Silberoxyd. Sie ist in Alkohol, Aether, Chloroform, Essigsäure und Benzol leicht löslich und wird aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt. Die Säure schmilzt bei 132—133°; ich habe eine Analyse der Substanz unterlassen, da über ihre Zusammensetzung Zweifel nicht obwalten können.

(*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd,

$C_6H_3.(\overset{1}{C}HO)(O\overset{3}{C}H_3)(N\overset{5}{O}_2)$.

Unter den Producten der directen Nitrirung des *m*-Methoxybenzaldehyds befinden sich die beiden durch die Theorie angezeigten *o*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyde; das bei 104° schmelzende dritte Isomere, welches sich bei directer Nitrirung bildet, kann demnach die Nitrogruppe nur in der Meta- oder Parabeziehung zur Aldehydgruppe enthalten. Damit in Uebereinstimmung steht, dass die betreffende Substanz die Indigoreaction nicht giebt. Der weiter unten beschriebene *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zeigt ganz andere Eigenschaften als das erwähnte bei directer Nitrirung entstehende dritte Isomere, dieses muss demnach (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd sein.

Der (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd schmilzt, wie bereits erwähnt, bei 104°, ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, wird dagegen von Wasser und Ligroïn nur wenig aufgenommen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	53.04	52.75	—
H_7	7	3.87	3.91	—
N	14	7.73	—	7.81
O_4	64	35.36	—	—
	181	100.00		

Ulrich hat[1]) den Schmelzpunkt dieser Verbindung bei 98°, also zu niedrig angegeben. Er hat demnach eine noch nicht völlig reine Verbindung in Händen gehabt. Es geht das auch daraus hervor, dass Ulrich den Schmelzpunkt des bei Einwirkung von Aceton und Alkalilauge auf den (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd entstehenden Condensationsproductes bei 128° angiebt, während der Schmelzpunkt des aus dem reinen, bei 104° schmelzenden Aldehyd gewonnenen Condensationsproductes bei 133° liegt.

(*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim,

$C_6H_3(CH:\overset{1}{N}.OH)(O\overset{3}{C}H_3)(N\overset{5}{O}_2)$.

Diese Verbindung schmilzt in reinem Zustande bei 148°. Sie ist in heissem Wasser leichter löslich als ihre Isomeren und daher von denselben durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unschwer zu trennen. Der aus dem vielfach umkrystallisirten Aldoxim regenerirte (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd schmolz genau bei 104°. Das obige Aldoxim ist auch in Alkohol, Aether, Benzol, Aceton und Chloroform leicht löslich, dagegen unlöslich in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	48.98	48.68	—
H_8	8	4.08	4.33	—
N_2	28	14.29	—	14.26
O_4	64	32.65	—	—
	196	100.00		

Phenylhydrazon des (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds,

$C_6H_3(CH:N.\overset{1}{N}HC_6H_5)(O\overset{3}{C}H_3)(N\overset{5}{O}_2)$.

Das Phenylhydrazon des (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds krystallisirt in rothen, bei 126° schmelzenden Schuppen. Es löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Aceton, schwer aber in Ligroïn.

Stickstoffbestimmung:

Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O_3$		Gefunden
N	15.50	15.53 pCt.

(*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure,

$C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(O\overset{3}{C}H_3)(N\overset{5}{O}_2)$.

Der (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd lässt sich durch Kochen mit Silberoxyd, sowie durch Kaliumpermanganat sowohl in saurer als

[1]) loc. cit.

auch in alkalischer Lösung glatt in die entsprechende Säure überführen. Die beiden Orthonitroabkömmlinge des *m*-Methoxybenzaldehyds werden in essigsaurer Lösung durch Kaliumpermanganat nicht in die correspondirenden Säuren übergeführt. Will man daher die (*s*)-*m*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure aus dem von seinen Isomeren nicht völlig befreiten Aldehyd darstellen, so empfiehlt es sich, die Oxydation in essigsaurer Lösung vorzunehmen.

Man löst zu dem Ende den zu oxydirenden Aldehyd in Eisessig, fügt die berechnete Menge einer einprocentigen Chamäleonlösung hinzu und erwärmt unter fleissigem Umschütteln auf dem Wasserbade. Aus der von dem Mangansuperoxydhydrat abfiltrirten Flüssigkeit scheidet sich nach Zusatz von noch etwas Wasser beim Erkalten die gebildete Säure in langen, weissen Nadeln aus. Um sie völlig zu reinigen, stellt man durch Kochen mit Calciumcarbonat und später mit etwas Thierkohle eine farblose Lösung ihres Calciumsalzes dar; Salzsäure scheidet daraus weisse Nadeln ab, welche bei 225° anfangen zu sublimiren und bei 233° niederschmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	48.73	48.58	—
H_7	7	3.55	3.76	—
N	14	8.11	—	7.30
O_5	80	40.61	—	—
	197	100.00		

Darstellung des p-Nitro-m-methoxybenzaldehyds nach Ulrich.

Der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd lässt sich aus dem *m*-Oxybenzaldehyd, bezw. dem *m*-Methoxybenzaldehyd nur auf einem Umwege darstellen. Ulrich hat diesen Körper zuerst erhalten und auf das von ihm aufgefundene Verfahren ein Patent[1]) genommen. Bei der Wiederholung der Ulrich'schen Versuche habe ich die folgenden Beobachtungen gemacht:

m-Oxyzimmtsäure (*m*-Cumarsäure),

$$C_6H_4(CH = \overset{1}{C}H . CO_2H)(\overset{3}{O}H).$$

Diese Verbindung lässt sich nach dem von Tiemann und Ludwig[2]) angegebenen Verfahren mittelst der Perkin'schen Reaction aus *m*-Oxybenzaldehyd gewinnen. Nach meinen Erfahrungen erhält

---

[1]) D. R.-P. No. 32914 vom 27. November 1884. Siehe auch diese Berichte, Patentbericht XVIIIc, 682.

[2]) Diese Berichte XV, 2044.

man die besten Ausbeuten, wenn man ein Gemisch aus 1 Theil *m*-Oxybenzaldehyd, 4 Theilen Essigsäureanhydrid und 2 Theilen Natriumacetat vier Stunden am Luftkühler im Sieden erhält. Giesst man danach in Wasser, so scheidet sich der grösste Theil der acetylirten *m*-Cumarsäure $C_6H_4(CH=\overset{1}{C}H.CO_2H)(O\overset{3}{C}_2H_3O)$ in Form eines dunkeln, bald erstarrenden Oeles ab, und aus der Lösung krystallisirt der Rest in dicken Prismen. Der Körper ist durch Erwärmen mit Kalilauge leicht zu entacetyliren und die aus der Lösung ihres Kaliumsalzes gefällte *m*-Cumarsäure wird durch Umkrystallisiren aus Wasser in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 191° erhalten.

m-Methoxyzimmtsäuremethyläther (Methyl-*m*-cumarsäuremethyläther),

$$C_6H_4(CH:\overset{1}{C}H.CO_2CH_3)(O\overset{3}{C}H_3).$$

Diese Verbindung ist nach der von Tiemann und Ludwig[1]) gegebenen Vorschrift, durch Methyliren von *m*-Cumarsäure, leichter zu erhalten, als indem man den *m*-Methoxybenzaldehyd der Perkin'schen Reaction unterwirft und die dabei resultirende Methyl-*m*-cumarsäure in ihren Methyläther umwandelt. Der obige Aether ist ein dickflüssiges Oel, welches durch Verseifen leicht in die bei 115° schmelzende, von Tiemann und Ludwig beschriebene Methyl-*m*-cumarsäure übergeht. Bei der Analyse des Aethers ist die Wasserstoffbestimmung missglückt; die Kohlenstoffbestimmung lieferte das folgende Ergebniss:

Berechnet für $C_{11}H_{12}O_3$		Gefunden
C	68.75	68.56 pCt.

m-Oxyzimmtsäuremethyläther,

$$C_6H_4(CH:\overset{1}{C}H.CO_2CH_3)(O\overset{3}{H}).$$

Wenn man die methylalkoholische Lösung von 1 Molekül *m*-Cumarsäure 2 Molekülen Kaliumhydrat und überschüssigem Jodmethyl nicht lange genug oder bei zu niederer Temperatur digerirt, so erhält man statt der zuletzt beschriebenen Verbindung den *m*-Oxyzimmtsäuremethyläther. Beide Körper unterscheiden sich dadurch von einander, dass der Methyläther der Methyl-*m*-cumarsäure von kalter Kalilauge nicht alsbald angegriffen wird, während der Methyläther der *m*-Cumarsäure sich darin zunächst unverändert löst, beim Erhitzen jedoch selbstverständlich verseift wird. Derselbe krystallisirt aus Alkohol oder Wasser in gesägten Blättchen, welche bei 85° schmelzen.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2051.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_{10}	120	67.41	67.38
H_{10}	10	5.62	6.04
O_3	48	29.97	—
	178	100.00	

Nitrirung des Methyl-*m*-cumarsäuremethyläthers.

Die Nitrirung des Methyl-*m*-cumarsäuremethyläthers verläuft am glattesten, wenn man denselben unter starker Abkühlung in Salpetersäure von 1.5 Volumgewicht einträgt. Das Reactionsgemisch wird auf gepulvertes Eis gegossen, wobei sich die Nitroproducte in Form einer breiigen, nicht völlig erstarrenden Masse abscheiden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol ist daraus eine in Alkohol schwer lösliche Di..itroverbindung und eine in Alkohol leichter lösliche Mononitroverbindung zu isoliren, während in der Mutterlauge ziemlich erhebliche Mengen einer unkrystallisirbaren harzigen Substanz zurückbleiben.

Dinitromethyl-*m*-cumarsäuremethyläther,

$$C_6H_2(NO_2)_2(CH:C\overset{1}{H}.CO_2CH_3)(O\overset{3}{C}H_3).$$

Derselbe krystallisirt aus viel Alkohol in starken, schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 177—178°. Er ist unlöslich in Ligroïn, löst sich in Chloroform, Essigsäure und Benzol und wird von Aether ebenso wie von Alkohol nur schwierig aufgenommen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	46.81	47.30	—
H_{10}	10	3.55	3.85	—
N_2	28	9.93	—	10.11
O_7	112	39.71	—	—
	282	100.00		

Dinitromethyl-*m*-cumarsäure,

$$C_6H_2(NO_2)_2(CH:C\overset{1}{H}_2CO_2H)(O\overset{3}{C}H_3).$$

Die aus dem vorstehenden Aether durch Verseifen erhaltene Säure krystallisirt gut und zersetzt sich unter Schwärzung bei 215°. Nach ausgeführter Analyse ihres Methyläthers habe ich geglaubt von der Elementaranalyse derselben Abstand nehmen zu können.

p-Nitromethyl-*m*-cumarsäuremethyläther,

$C_6H_3(CH:CH^{1}.CO_2CH_3)(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{N}O_2)$.

Diese Substanz entsteht bei der oben beschriebenen Nitrirung in etwa gleicher Menge wie das Dinitroproduct. Sie ist leicht löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in weissen, bei 143° schmelzenden Blättchen. Sie wird von Alkohol, Aether, Benzol und namentlich von Chloroform leicht aufgenommen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	55.70	55.88	—
H_{11}	11	4.64	4.66	—
N	14	5.91	—	5.75
O_5	80	33.75	—	—
	237			

p-Nitromethyl-*m*-cumarsäure,

$C_6H_3(CH:C\overset{1}{H}.CO_2H)(O\overset{3}{C}H_3)\overset{4}{N}O_2$.

Die durch Verseifen des vorstehenden Aethers gewonnene Säure zeigt die gewöhnlichen Löslichkeitsverhältnisse der aromatischen Säuren, krystallisirt gut und schmilzt bei 218°. Ich habe eine Analyse derselben nach der ausgeführten Elementaranalyse ihres Methyläthers nicht für nothwendig gehalten. Ulrich hat aus der obigen Säure, indem er darin die Nitrogruppe durch Amidiren, Diazotiren und Hydroxyliren gegen den Wasserrest austauschte, Ferulasäure bereitet; es ist mithin nicht zweifelhaft, dass die Nitrogruppe derselben sich in der Parabeziehung zur Kohlenstoffseitenkette befindet.

Oxydation der *p*-Nitro-methyl-*m*-cumarsäure zu *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd.

Diese Umwandlung lässt sich noch am besten ausführen, wenn man dabei ähnliche Bedingungen innehält, wie sie Einhorn [1]) für die Gewinnung von *o*-Nitrobenzaldehyd aus *o*-Nitrozimmtsäure angegeben hat. Man giesst zu dem Ende die durch Verseifen ihres Methyläthers erhaltene Lösung von *p*-nitro-methyl-*m*-cumarsaurem Kalium in eine Stöpselflasche, bringt, um die Reactionswärme herabzudrücken, etwas Eis hinzu, überschichtet mit Benzol und lässt unter stetem Umschütteln allmählich eine einprocentige Lösung des zur Aboxydation der Kohlenstoffseitenkette erforderlichen Kaliumpermanganats hinzufliessen. Unter diesen Bedingungen geht der gebildete

[1]) Diese Berichte XVII, 121.

Aldehyd sofort in das Benzol über und wird dadurch der weiteren Einwirkung des Oxydationsmittels entzogen. Schliesslich erhält man allerdings eine dicke Emulsion, welche der entstandene Manganniederschlag mit Benzol und der wässerigen Lösung bildet. Wenn man alsdann Natriumsulfit hinzufügt und stark mit Schwefelsäure ansäuert, so geht alles Mangan in Lösung und das Benzol scheidet sich scharf von der wässerigen Lösung. Beim Abdestilliren des Benzols bleibt der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd als braune, krystallinische Masse zurück, aus welcher sich die reine Verbindung mit den weiter unten beschriebenen Eigenschaften durch Umkrystallisiren aus Wasser gewinnen lässt. Der erörterte Weg zur Gewinnung des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds ist lang und die Ausbeuten an den Zwischenverbindungen, besonders aber an dem Endproduct bei der Aboxydation der *p*-Nitro-methyl-*m*-cumarsäure lassen viel zu wünschen übrig.

Darstellung des p-Nitro-m-methoxybenzaldehyds nach Landsberg aus p-Nitrotoluol.

Weit leichter kann man zu dem *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd vom *p*-Nitrotoluol aus mit Hülfe eines Verfahrens gelangen, welches Landsberg[1]) sich hat patentiren lassen. Wachendorff[2]) hat durch längeres Erwärmen von *p*-Nitrotoluol (1 Molekül) mit Antimonpentachlorid (1 Molekül) auf dem Wasserbade das bei 64—65° schmelzende Chlor-*p*-nitrotoluol dargestellt, welches er glaubte, als *m*-Chlor-*p*-nitrotoluol ansprechen zu sollen, weil er die daraus bei der Aboxydation der Methylgruppe entstehende Chlornitrobenzoësäure mit einer von Hübner[3]) aus *m*-Chlorbenzoësäure dargestellten Nitro-*m*-chlorbenzoësäure für identisch hielt. Die Hübner'sche Säure hat sich später[4]) als (*a*)*m*-Chlor-*o*-nitrobenzoësäure herausgestellt. Lellmann[5]) hat das Chlor-*p*-nitrotoluol Wachendorff's durch Eliminirung der Nitrogruppe in *o*-Chlortoluol und dieses durch Oxydation in *o*-Chlorbenzoësäure umgewandelt. Er folgert aus diesen Versuchen, dass das Wachendorff'sche Chlor-*p*-nitrotoluol *o*-Chlor-*p*-nitrotoluol sei. Nicht im Einklange mit dieser sich völlig ungezwungen ergebenden Auffassung stehen nun die Beobachtungen Landsberg's, welche ich im Allgemeinen bestätigen kann.

---

[1]) D. R.-P. No. 37076 vom 31. März 1886. Siehe auch diese Berichte, Patentbericht XIXc, 861.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 185, 273.

[3]) Zeitschrift für Chemie 1866, 614.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 222, 95.

[5]) Diese Berichte XVII, 534.

Chlor-*p*-nitrobenzylbromid, $C_6H_3Cl(\overset{1}{C}H_2Br)(\overset{4}{N}O_2)$.

Wenn man das bei 64—65° schmelzende Wachendorff'sche Chlor-*p*-nitrotoluol mit etwas mehr als der berechneten Menge Brom während vier Stunden bei 130—150° digerirt, so wird es in Chlor-*p*-nitrobenzylbromid umgewandelt, das man durch Waschen mit schwacher Sodalösung reinigt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in langen, gelben, bei 65° schmelzenden Nadeln erhält.

Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd, $C_6H_3Cl(\overset{1}{C}OH)(\overset{4}{N}O_2)$,

bildet sich leicht, wenn man Chlor-*p*-nitrobenzylbromid etwa 48 Stunden mit einer wässerigen Bleinitratlösung am Rückflusskühler kocht. Der gebildete Aldehyd lässt sich durch Umkrystallisiren aus Ligroïn reinigen und schmilzt bei 76°.

Die beiden zuletzt erwähnten Körper haben, obschon die Schmelzpunkte derselben sich bei wiederholtem Umkrystallisiren constant erwiesen, bei der Analyse noch nicht völlig befriedigende Resultate geliefert; aus diesem Grunde mache ich besonders darauf aufmerksam, dass die angeführten Eigenschaften derselben mit allem Vorbehalt gegeben sind.

Umwandlung des Chlor-p-nitrobenzaldehyds in p-Nitro-m-methoxybenzaldehyd.

Dieselbe gelingt leicht, wenn man in methylalkoholischer Lösung Chlor-*p*-nitrobenzaldehyd mit der äquivalenten Menge Natriummethylat erhitzt; es wird dabei das Chloratom glatt gegen die Methoxylgruppe ausgetauscht. Die Reaction ist beendigt, sobald die Flüssigkeit nicht mehr alkalisch reagirt. Man verjagt alsdann den Methylalkohol auf dem Wasserbade, fügt etwas Wasser hinzu und treibt durch die zurückbleibende Masse einen Strom Wasserdampf. Der gebildete *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd geht dabei schnell über und scheidet sich aus dem Destillat in dünnen, langen, schneeweissen Nadeln ab. Die Ausbeuten an Zwischenkörpern und Endproduct dürfen bei dem Verfahren von Landsberg im Allgemeinen als befriedigende bezeichnet werden.

p-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, $C_6H_3\overset{1}{C}HO(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{N}O_2)$.

Der nach der Methode von Ulrich dargestellte Körper und die nach dem Verfahren von Landsberg bereitete Verbindung haben sich bei allen damit bislang angestellten Versuchen bezw. damit vorgenommenen Umwandlungen identisch erwiesen. Schon Landsberg's Angaben lassen darüber keinen Zweifel. Derselbe hat z. B. beobachtet[1]),

[1]) Siehe diese Berichte, Patentbericht XIX c, 866.

dass der nach seinem Verfahren dargestellte Aldehyd, der Perkin-schen Reaction unterworfen, in die bei 218° schmelzende *p*-Nitro-methyl-*m*-cumarsäure (*p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure) übergeht, welcher man als Zwischenverbindung bei dem von Ulrich vorgeschlagenen Wege zur Darstellung von *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd aus dem *m*-Oxybenzaldehyd begegnet. Die Constitution des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds lässt sich mit Sicherheit aus den von Ulrich ausgeführten Versuchen: der Umwandlung der *p*-Nitro-*m*-methoxyzimmtsäure einerseits in *p*-Oxy-*m*-methoxyzimmtsäure (Ferulasäure) und andererseits in den obigen Aldehyd, folgern; und die nämliche Constitution des Körpers ergiebt sich auch aus der Ueberlegung, dass ein nitrirter methoxylirter Benzaldehyd, welcher sowohl aus dem *m*-Methoxybenzaldehyd als auch aus dem *p*-Nitrotoluol bereitet werden kann, das Methoxyl in der Metabeziehung und die Nitrogruppe in der Parabeziehung zur Aldehydgruppe enthalten muss.

Der *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd schmilzt bei 63°. Er ist ausgezeichnet durch eine überraschend grosse Flüchtigkeit mit Wasserdämpfen. Er ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und wird von Alkohol, Aether, Essigsäure, Chloroform, Aceton, Benzol leicht, von Ligroïn schwer aufgenommen. Er zeigt die allgemeinen Aldehydreactionen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	53.04	52.87	—
H_7	7	3.87	3.85	—
N	14	7.73	—	8.03
O_4	64	35.36	—	—
	181	100.00		

p-Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim,

$C_6H_3(CH:\overset{1}{N}.OH)(O\overset{3}{C}H_3)(N\overset{4}{O}_2)$.

Dasselbe stellt wohlausgebildete, bei 93° schmelzende Krystalle dar, welche sich in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig, Aceton, Benzol und Ligroïn leicht lösen. Durch salpetrige Säure ist aus dem Aldoxim unschwer reiner, bei 63° schmelzender *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd zu regeneriren.

Elementaranalyse:

Ber. für $C_8H_8N_2O_4$		Gefunden I.	Gefunden II.
C	48.98	49.17	49.31 pCt.
H	4.08	4.55	4.59 »

Phenylhydrazon des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds,
$C_6H_3(CH:N.\overset{1}{N}HC_6H_5)(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{N}O_2)$.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in fleischrothen, bei 103° schmelzenden Nadeln, welche sich kaum in Wasser, aber leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Ligroïn lösen. Es wird daraus auffallend leicht und zwar schon bei dem Erwärmen mit verdünnter Essigsäure Phenylhydrazin abgespalten. Ich habe nicht Zeit gefunden, auch diese Verbindung zu analysiren.

***p*-Nitro-*m*-methoxybenzoësäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(O\overset{3}{C}H_3)(\overset{4}{N}O_2)$.**

Dieselbe wird aus ihrem Aldehyd leicht durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten. Sie krystallisirt gut, schmilzt bei 208° und zeichnet sich vor ihren Isomeren durch keine besonders charakteristischen Eigenschaften aus. Sie löst sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Chloroform, Eisessig, schwer in Aether und Benzol und nicht in Ligroïn.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch
C_8	96	48.73	48.65
H_7	7	3.55	4.32
N	14	7.11	—
O_5	80	40.61	—
	197	100.00	

Das Wachendorff'sche Chlor-*p*-nitrotoluol ist, wie schon bemerkt, nach den von Lellmann [1]) damit vorgenommenen Umwandlungen als *o*-Chlor-*p*-nitrotoluol anzusprechen, während nach der von Landsberg aufgefundenen Darstellbarkeit des *p*-Nitro-*m*-methoxybenzaldehyds aus dem Wachendorff'schen Chlor-*p*-nitrotoluol die letztere Verbindung als *m*-Chlor-*p*-nitrotoluol erscheint. Wenn das Wachendorff'sche Chlor-*p*-nitrotoluol nicht ein Gemenge von zwei isomeren Chlor-*p*-nitrotoluolen ist, welche Annahme nach meiner Ansicht wenig Wahrscheinlichkeit für sich hat, so ergiebt sich aus den angeführten einander widersprechenden Folgerungen mit Nothwendigkeit, dass entweder bei den Lellmann'schen oder bei den von mir controlirten Landsberg'schen Umsetzungen des Wachendorff'schen Chlor-*p*-nitrotoluols eine Verschiebung des Chloratoms stattfinden muss.

Hr. Prof. Tiemann beabsichtigt, weitere Versuche zu veranlassen, welche auf Klarstellung dieser Verhältnisse abzielen.

---

[1]) loc. cit.

Um die Uebersicht über die von mir untersuchten Verbindungen zu erleichtern, habe ich dieselben hierunter in einer Tabelle zusammengestellt:

	(*v*) *o*-Nitroreihe Schmp.	(*a*) *o*-Nitroreihe Schmp.	(*s*) *m*-Nitroreihe Schmp.	*p*-Nitroreihe Schmp.
Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, $C_6H_3(\overset{1}{C}HO)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2)$:	102°	83°	104°	63°
Nitro-*m*-methoxybenzaldoxim, $C_6H_3(\overset{1}{C}H:N.OH)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2)$:	170°	152°	148°	93°
Phenylhydrazon von Nitro-*m*-methoxybenzaldehyd, $C_6H_3(CH:N.\overset{1}{N}HC_6H_5)(\overset{3}{O}CH_3)(NO_2)$:	134°	154°	126°	105°
Nitro-*m*-methoxybenzoësäure, $C_6H_3(\overset{1}{C}O_2H)(O\overset{3}{C}H_3)(NO_2)$:	251°	132—133°	233° sublimirt schon bei 225°	208°

---

434. O. Kühling: Ueber Darstellung und Verhalten einiger Abkömmlinge des Pyrrolidons.

[Aus dem I. chem. Univ.-Laborat. DCCXXXXVI; mitgetheilt in der Sitzung vom 22. Juli von Hrn. Tiemann.]

Im hiesigen Laboratorium ist im Laufe der letzten Jahre in einer Reihe von Untersuchungen, welche Hr. Professor Tiemann veranlasst hat, die Einwirkung von Ammoniak und substituirten Ammoniaken auf die Cyanhydrine von Ketonen und Ketonsäureestern studirt worden. So wurden z. B. von F. Tiemann und L. Friedländer[1]) die Cyanhydrine des Acetons und des Diäthylketons und von Schiller-Wechsler[2]) das Cyanhydrin des Acetessigesters auf ihr Verhalten gegen Ammoniak und Anilin geprüft.

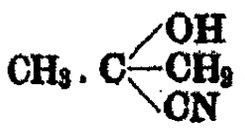
---

[1]) Diese Berichte XIV, 1967.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1037.

Im Anschluss an diese Arbeiten habe ich das Cyanhydrin des Lävulinsäureäthylesters einer entsprechenden Untersuchung unterworfen. Ich bin dabei Körpern begegnet, welche sich von dem Pyrrolidin, C_4H_9N, ableiten und welche ich als Abkömmlinge des Pyrrolidons bezeichne, weil sie den Derivaten des Pyridons und Pyrazolons analog constituirt sind.

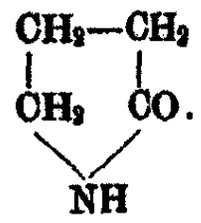
Ich habe diese Körper in folgender Weise erhalten:

Lävulinsäureester addirt Blausäure unter Bildung des Oxynitrils:

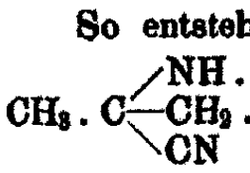


Lässt man auf letzteres Aminbasen oder freies Ammoniak einwirken, so tritt Wasser aus und die Amidogruppe bezw. eine substituirte Amidogruppe nimmt die Stelle des abgespaltenen Wasserrestes ein.

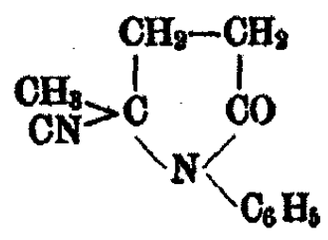
Die in erster Phase der Reaction gebildeten Körper sind jedoch für sich nicht beständig, sondern bilden durch innere Condensation unter Alkoholabspaltung eine Verbindung mit ringförmig geschlossenem Atomcomplex, einen Abkömmling des Pyrrolidons:



So entsteht durch Einwirkung von Anilin zunächst der Körper



welcher sich unter Abgabe der Elemente des Alkohols sofort zu der ringförmig constituirten Verbindung



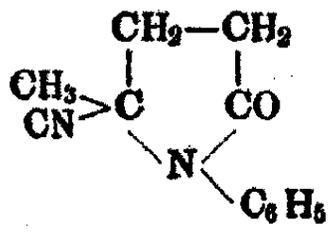
condensirt.

Ich habe die betreffenden Versuche mit Anilin und mit Ammoniak angestellt und behalte mir vor, nach gleicher Richtung auch die Einwirkung der Amine der Fettreihe zu untersuchen.

Die zu den nachstehenden Versuchen verwandte Lävulinsäure wurde mir in liebenswürdigster Weise von den Farbwerken, vormals Meister, Lucius & Brüning in Höchst zur Verfügung gestellt, wofür ich denselben auch an dieser Stelle verbindlichst danke.

I. Einwirkung von Anilin auf das Cyanhydrin des Lävulinsäureäthylesters.

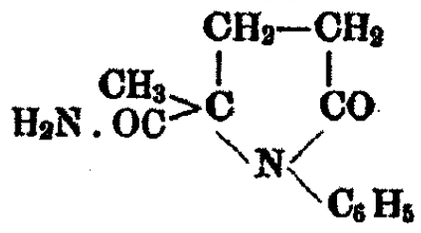
(1)-Phenyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurenitril[1]),



$= C_{12}H_{12}N_2O.$

Lävulinsäureäthylester wurde nach dem von Grothe, Kehrer und Tollens angegebenen Verfahren aus Lävulinsäure dargestellt und in äquivalenter Menge mit wasserfreier Blausäure in geschlossenen Flaschen längere Zeit digerirt. Nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade ist der Blausäuregeruch verschwunden. Es wird alsdann die berechnete Menge Anilin hinzugefügt und von Neuem mehrere Stunden digerirt. Das Reactionsproduct stellt ein dickes Oel dar, in welchem zahlreiche Wassertropfen suspendirt sind und das noch grössere Mengen von Anilin und von Blausäure enthält. Von letzterer werden immer gewisse Antheile aus dem zunächst gebildeten Oxynitril unter obigen Bedingungen wieder abgespalten. Durch Abdampfen befreit man das Gemenge von der Blausäure, durch Ausschütteln mit verdünnter Salzsäure die ätherische Lösung vom Anilin. Aber selbst die auf's Sorgfältigste gereinigte Substanz ist nicht zum Krystallisiren zu bringen; schon beim Stehen tritt Zersetzung ein unter Rückbildung von Blausäure. Es ist daher die oben angeführte Formel im Wesentlichen aus den Umsetzungsproducten und der analogen Constitution des später besprochenen Nitrils der (2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure erschlossen worden.

(1)-Phenyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäureamid,



$= C_{12}H_{14}N_2O_2.$

Wenn man das ölige Nitril unter guter Abkühlung in concentrirte Schwefelsäure trägt, dieselbe etwa 24 Stunden einwirken lässt und sodann die mit Wasser verdünnte Lösung neutralisirt, so scheidet sich eine feste Substanz ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem

---

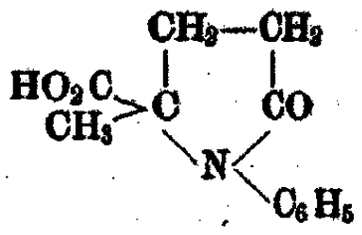
[1]) Ich habe die Stellungen im Pyrrolidonkern mit den Ziffern 1 bis 5 bezeichnet, entsprechend dem Symbol:

Alkohol in grossen, glasglänzenden Krystallen, aus absolutem Alkohol in glänzenden, farblosen Nadeln erhalten wird. Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 127°. Er ist löslich in Alkohol, Benzol und Essigäther, ziemlich schwer löslich in Wasser, unlöslich in Aether.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

	Theorie		Versuch	
C_{12}	144	66.09	66.30	—
H_{14}	14	6.42	6.63	—
N_2	28	12.84	—	12.91
O_2	32	14.67	—	—
	218	100.00		

(1)-Phenyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure,



$= C_{12}H_{13}NO_3$.

Das Amid lässt sich in bekannter Weise in die entsprechende Säure überführen. Da aber die Ausbeute an Amid nicht bedeutend war, so habe ich zur Darstellung der Säure einen andern Weg gewählt. Das Nitril wurde in absolutem Alkohol gelöst und in die Lösung bis zur völligen Sättigung Salzsäuregas geleitet. Alsdann wurde das Gemenge durch Abdampfen vom Alkohol und so viel als möglich von der Salzsäure befreit. Der Rückstand, welcher aus Salmiak und dem salzsauren Salz des Säureesters besteht, wird mit überschüssigem wässerigem Alkalihydrat behandelt, wobei sich eine ölige Schicht abscheidet, welche durch längeres Kochen mit Alkalilauge gelöst wird. Die erhaltene Lösung wird stark angesäuert, wobei reichliche Mengen der gebildeten Phenylmethylpyrrolidoncarbonsäure auskrystallisiren. Dieselbe wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt und unter Anwendung von Thierkohle schliesslich farblos und bei langsamem Krystallisiren in dicken, harten Prismen erhalten.

Die Säure ist in Alkohol leicht, in Wasser schwer, in Aether nicht löslich. In Natriumcarbonat löst sie sich und scheidet sich beim Ansäuern wieder aus. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 183°.

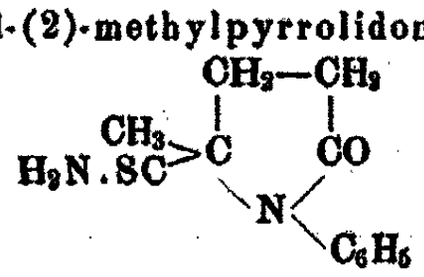
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_{12}	144	65.75	65.79	65.83	—
H_{13}	13	5.95	5.99	6.11	—
N	14	6.39	—	—	6.42
O_3	48	21.91	—	—	—
	219	100.00			

Trägt man in die heisse Lösung der Säure Baryumcarbonat und verdampft die filtrirte Lösung, so erhält man ein schön krystallisirendes Baryumsalz, welches in Wasser ziemlich leicht löslich ist und bei der Analyse einen Gehalt von 23.76 pCt. Baryum ergab, entsprechend der Formel $(C_{12}H_{12}O_3N)_2Ba$, welche 23.90 pCt. Ba verlangt.

Das Silbersalz wird durch Eintragen von frisch gefälltem Silberoxyd in die heisse Lösung der Säure gewonnen. Es krystallisirt in glänzenden Schuppen, die in Wasser schwer löslich sind und sich am Licht allmählich schwärzen. Der Silbergehalt entsprach der Formel $C_{12}H_{12}O_3NAg$ (33.13 pCt. — gefunden 33.01 pCt.).

(1)-Phenyl-(2)-methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurethioamid,



$= C_{12}H_{14}N_2SO.$

Wenn man das Nitril in Wasser vertheilt, Ammoniak hinzufügt und längere Zeit Schwefelwasserstoff einleitet, so scheidet sich bei genügender Concentration der Lösung des Reactionsproductes ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher aus dem Thioamid der Phenylmethylpyrrolidoncarbonsäure besteht. Dasselbe wird nach mehrfachem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in feinen Nadeln gewonnen, welche bei 193° unter Zersetzung schmelzen, in Wasser und Alkohol schwer, in Aether nicht löslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_{12}	144	61.54	61.76	61.74	—	—
H_{14}	14	5.99	6.23	6.19	—	—
N_2	28	11.96	—	—	—	—
S	32	13.68	—	—	14.02	13.98
O	16	6.83	—	—	—	—
	234	100.00				

Löst man dagegen das Nitril in Alkohol und leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff ein, so erhält man einen schön krystallisirenden, bislang nicht näher untersuchten Körper, der aus heissem Wasser in schneeweissen Nadeln gewonnen wird und sich von dem vorigen durch höheren Stickstoff- und Schwefelgehalt unterscheidet.

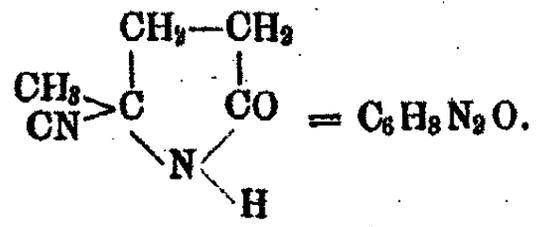
Amidoxim.

Durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin und Soda auf die alkoholische Lösung des Nitrils erhält man das Amidoxim desselben. Es ist in Alkohol, Aether und Wasser löslich und krystallisirt aus letzterem in feinen Nadeln. Es zeigt die bekannten Amidoximreactionen,

schmilzt unter Zersetzung gegen 120° und wird auch durch längeres Erhitzen auf 100° zersetzt. Hierbei entsteht ein noch nicht näher untersuchtes Isonitril, welches ich nicht isolirt habe, das aber auch bei der Oxydation des Nitrils gebildet wird und äusserst giftige Eigenschaften zeigt.

II. Einwirkung von Ammoniak auf das Cyanhydrin des Lävulinsäureäthylesters.

(2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäurenitril,



$= C_6H_8N_2O.$

Ganz ähnliche Resultate ergaben die Versuche, als an Stelle von Anilin Ammoniak zur Reaction verwendet wurde.

Aequivalente Mengen von Lävulinsäureäthylester, Blausäure und alkoholischem Ammoniak wurden in geschlossenen Flaschen längere Zeit digerirt. Als die Lösung eingedampft wurde, schied sie reichliche Mengen einer schön krystallisirenden Substanz aus. Zur Reinigung wird dieselbe aus heissem Alkohol unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise dicke, weisse, octaëdrische Krystalle vom Schmelzpunkt 141°, welche sich in Wasser leicht, in Alkohol ziemlich schwer, in Aether nicht lösen. Beim Erhitzen mit verdünntem Alkalihydrat spaltet die Substanz, wie auch das Nitril des phenylirten Körpers, leicht Blausäure ab, bei langem Erhitzen mit Mineralsäuren geht sie unter Abspaltung von Ammoniak in die entsprechende Säure über.

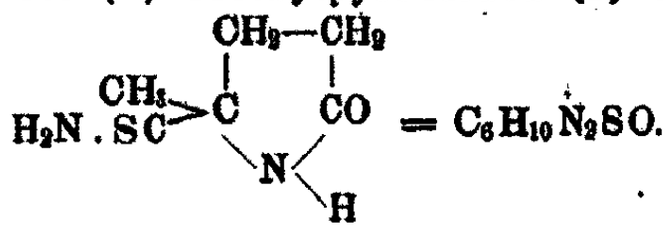
Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch		
C_6	72	58.06	58.23	—	—
H_8	8	6.45	6.66	—	—
N_2	28	22.59	—	22.46	22.41
O	16	12.90	—	—	—
	124	100.00			

Es ist mir noch nicht gelungen, aus diesem Nitril die zugehörige Säure oder ihr Amid oder einen ihrer Ester im analysenreinen Zustande zu gewinnen.

Der Aethylester und das Amid der Säure zeigen einen an rohe Kartoffeln deutlich erinnernden Geruch; die freie Säure habe ich bislang nur in Gestalt eines zähflüssigen, schwach gelblich gefärbten Syrups erhalten.

Thioamid der (2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure,



$= C_6H_{10}N_2SO.$

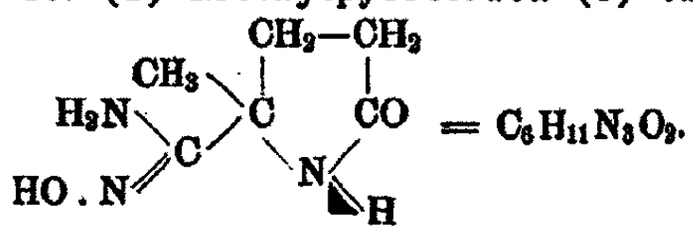
Wenn man in die mit etwas Ammoniak versetzte wässerige Lösung des Nitrils Schwefelwasserstoff leitet, so scheidet sich schon nach kurzer Zeit ein krystallinischer Niederschlag ab, welcher nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen, glasglänzenden Prismen erhalten wird und aus dem Thioamid der Säure besteht. Die Umsetzung erfolgt quantitativ.

Der Körper ist in Wasser schwer, in Alkohol fast unlöslich, von Aether wird er gar nicht aufgenommen. Er schmilzt unter Zersetzung bei 220°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_6	72	45.57	45.34	—	—
H_{10}	10	6.33	6.45	—	—
N_2	28	17.72	—	17.93	—
S	32	20.25	—	—	20.47
O	16	10.13	—	—	—
	158	100.00			

Amidoxim der (2)-Methylpyrrolidon-(2)-carbonsäure,



$= C_6H_{11}N_3O_2.$

Aequivalente Mengen des Nitrils, von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda werden in wässeriger Lösung vereinigt und einige Stunden im Wasserbade digerirt.

Die Lösung wird etwas eingeengt und mit einer wässerigen Lösung von Kupfersulfat versetzt. Nach ganz kurzer Zeit bildete sich ein krystallinischer Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt wurde und dessen stahlblaue Nadeln unter dem Mikroskop die Form länglicher, beiderseitig abgestumpfter Blättchen zeigten. Eine Kupferbestimmung ergab einen Gehalt von 17.32 pCt. Kupfer entsprechend der Formel $(C_6H_{10}N_3O_2)_2Cu$, welche 16.9 pCt. Kupfer verlangt.

Zur Darstellung des reinen Amidoxims wird das Kupfersalz in heissem Wasser vertheilt und mit Schwefelwasserstoff behandelt. Nach vollendeter Umsetzung wird vom Schwefelkupfer abfiltrirt und die

Lösung auf ein geringes Volum eingeengt. Das Amidoxim krystallisirt aus dieser Lösung in zu Rosetten vereinigten Nadeln; es lässt sich auch aus Alkohol umkrystallisiren und wird aus diesem Lösungsmittel in Gestalt eines weissen Krystallpulvers gewonnen.

Es giebt mit Fehling'scher Lösung eine braune Färbung, mit Kupfersulfat den oben erwähnten Niederschlag. Der Schmelzpunkt liegt bei 156°.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_6	72	45.85	46.05	—
H_{11}	11	7.01	7.23	—
N_3	42	26.76	26.39	26.30
O_2	32	20.38	—	—
	157	100.00		

In naher Beziehung zu den vorstehend angeführten Verbindungen stehen die von J. Tafel[1]) im letzten Hefte dieser Berichte beschriebenen Pyrrolidonderivate.

---

435. Oscar Jolles: Ueber α- und β-Naphtylglycoin und deren Derivate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem Universitäts-Laboratorium des Hrn. Prof. E. Lippmann.]

(Eingegangen am 15. August.)

Vor längerer Zeit war es Hrn. Prof. E. Lippmann gelungen, aus dem Nitrosophenylglycin durch Reduction mit Zink und Essigsäure eine Verbindung zu isoliren, welche in ihrem Verhalten, Schmelzpunkt und Eigenschaften sich vollkommen identisch mit der von Elbers und Fischer aus der Phenylhydrazinglyoxylsäure[2]) erhaltenen Phenylhydrazidoessigsäure erwies. Es lag nun nahe, diese Untersuchungen auch auf die Naphtylreihe auszudehnen und mit dieser Aufgabe wurde ich betraut. Wie ich aus dem letzten Hefte der Berichte ersah, hatte Hr. Bischoff in seiner interessanten Abhandlung über die Piperazine — eine Arbeit, die in ihren Zielen und Zwecken vollständig abseits von der meinigen lag — die Darstellung des α-Naphtylglycins gestreift und freut es mich zu constatiren, dass die

[1]) Diese Berichte XXII, 1860.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 227, 352 und diese Berichte XVII, 577.

von ihm bei dieser Verbindung gefundenen wesentlichen Resultate mit den meinigen vollkommen übereinstimmen. Da meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen sind, so beschränke ich mich derzeit auf die vorläufige Mittheilung der wichtigsten Ergebnisse zur Wahrung der bezüglichen Rechte und behalte mir vor, demnächst eine ausführlichere Darstellung dieser sowie der weiteren Resultate folgen zu lassen.

α-Naphtylglycin.

Diese Verbindung wurde durch Erhitzen von 2 Moleküle α-Naphtylamin mit 1 Molekül Monochloressigsäure in wässeriger Lösung erhalten. Die Reaction verlief gemäss der Gleichung:

$$2C_{10}H_7NH_2 + CH_2ClCOOH = C_{10}H_7NHCH_2COOH + C_{10}H_7NH_2HCl.$$

Das Erhitzen auf dem Sandbade wurde so lange fortgesetzt, bis die am Boden angesammelte, geschmolzene Masse ein krystallinisches Aussehen anzunehmen begann. Hierauf wurde mit Natronlauge ausgekocht, von dem ausgeschiedenen Naphtylamin abfiltrirt, das Filtrat mit Aether zur Befreiung von den geringen Mengen des in Lösung gegangenen Naphtylamins ausgeschüttelt und die vom Aether abgetrennte Flüssigkeit auf dem Wasserbade bis zur vollständigen Verjagung des Aethers erwärmt. Nach dem Erkalten wurde dieselbe mit Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt, wodurch eine Abscheidung des α-Naphtylglycins erfolgte. Dasselbe wurde aus Weingeist umkrystallisirt und lieferte schöne, glitzernde, weisse Nadeln, die an der Luft einen Stich in's Violette annahmen. Die Substanz schmilzt bei 197—198° C., ist in Wasser unlöslich, nahezu unlöslich in Aether, löslich in Alkohol und Eisessig. Mit Platinchlorid liefert sie in concentrirter Salzsäure gelöst ein gut charakterisirtes Chloroplatinat. Die Analyse ergab Zahlenwerthe, welche für die Formel $C_{10}H_7NHCH_2COOH$ scharf stimmten.

Das Silbersalz dieser Säure wird durch Versetzen des Ammoniaksalzes mit Silbernitrat, Absaugen etc. dargestellt. Es fällt in silberglänzenden Blättchen, die sich an der Luft langsam schwärzen, wird beim Erhitzen unter Silberspiegelbildung reducirt und hat die Zusammensetzung $C_{10}H_7NHCH_2COOH + 1aq$. Auch das Bleisalz ist gut gekennzeichnet. Es ist in Wasser schwer löslich und krystallisirt aus demselben in rosenrothen Krystallen.

β-Naphtylglycin.

Das β-Naphtylglycin lässt sich nicht unmittelbar auf demselben Wege erhalten wie das α-Naphtylglycin. Bringt man nämlich 2 Moleküle β-Naphtylamin mit einer wässerigen Lösung 1 Moleküls Monochloressigsäure zusammen und kocht das Gemisch auf dem Wasser-

bade oder Sandbade auf, so scheidet sich am Boden des Kolbens eine geschmolzene dunkle Masse ab, die, durch rasche Filtration von der oberen klaren Flüssigkeit getrennt, durch Umkrystallisiren aus Weingeist oder käuflichem Benzol eine in kanariengelben Nadeln krystallisirende Verbindung lieferte, deren Schmelzpunkt bei 114 bis 115° C. lag und deren Analyse darauf hindeutete, dass sie die Zusammensetzung eines Naphtylglycin-Naphtylamins, $C_{10}H_7NHCH_2COOH$. $C_{10}H_7NH_2$, haben dürfte. Kocht man diese Verbindung mit Salzsäure, so wird dieselbe in salzsaures Naphtylamin und β-Naphtylglycin gespalten. Es wurde daher zur Gewinnung des β-Naphtylglycins die geschmolzene Masse mit Salzsäure versetzt, mit Natronlauge neutralisirt und das Natronsalz von dem ausgeschiedenen β-Naphtylamin abfiltrirt. Letzterer muss jedoch mehrere Male mit kaltem Wasser ausgewaschen werden, da es hartnäckig grössere Mengen des Natronsalzes des Glycins zurückhält. Das Filtrat wurde mit Aether zur Absonderung des in Lösung gegangenen β-Naphtylamins ausgeschüttelt, von letzterem abgetrennt, zur Entfernung desselben auf dem Wasserbade erwärmt und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das ausgeschiedene β-Naphtylglycin wurde abfiltrirt und aus Wasser umkrystallisirt. Es krystallisirt in mikroskopischen Krystallen, die bei 134—135° C. schmelzen, in Weingeist, Alkohol und Aether sowie Eisessig leicht löslich sind und deren Zusammensetzung der Formel $C_{10}H_7NHCH_2COOH$ entsprechen.

Das Silbersalz dieser Verbindung ist schlecht charakterisirt, indem es sich schon beim Trocknen an der Luft zersetzt.

α-Nitrosonaphtylglycin.

Zur Darstellung dieser Verbindung versetzte ich eine in Eis gekühlte Lösung des Ammonsalzes des α-Naphtylglycins mit der quantitativen berechneten Menge salpetrigsauren Natriums und fügte solange unter fortwährendem Umschütteln tropfenweise verdünnte, kalte Essigsäure hinzu, als noch eine Fällung entstand. Diese Verbindung ist sehr empfindlicher Natur und konnte im analysenreinen Zustande noch nicht erhalten werden. Die geringsten Mengen derselben geben mit Mineralsäuren eine blaue Färbung. Ausserdem zeigt diese Verbindung mit Phenol und Schwefelsäure in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Farbenreaction, die Reduction derselben mit Zinkstaub und Essigsäure lässt sich nicht durchführen, dagegen mit Zinnchlorür und verdünnter Salzsäure und erhält man hierbei ein gut charakterisirtes Zinndoppelsalz.

β-Nitrosonaphtylglycin.

Ich erhielt diese Verbindung, indem ich β-Naphtylglycin in verdünnter Salzsäure löste und zur gut gekühlten Lösung unter beständ-

digem Umschütteln solange eine gut gekühlte Natriumnitritlösung hinzu gab, bis keine Fällung mehr entstand. Diese Verbindung zeichnet sich vor der analogen *a*-Verbindung durch grössere Beständigkeit aus und lässt sich aus verdünntem Weingeist oder Methylalkohol in röthlich gefärbten Blättchen, deren Zersetzungspunkt bei 125—126° C. liegt, umkrystallisiren.

Die weiteren Ergebnisse dieser Untersuchung, insbesondere die Reduction der Nitrosoverbindungen zu Hydrazinen etc. sollen einer späteren Mittheilung vorbehalten sein.

Wien, im August 1889.

---

486. J. Bechhold: Umwandlung von Benzolazoresorcinäthern in Oxyhydrochinonderivate.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium No. DCCXXXXVII.]

(Eingegangen am 30. Juli.)

Um zu Derivaten des Oxyhydrochinons zu gelangen, habe ich, auf Veranlassung von Hrn. Dr. W. Will, den Dimethyläther des Benzolazoresorcins als Ausgangspunkt dargestellt.

Es war zu erwarten, dass dieser Körper bei der Reduction den Dimethyläther des *p*-Amidoresorcins liefere und dieses sich durch Oxydation in das Methoxychinon überführen lassen werde. — Aus dem Methoxychinon werden durch Reductionsmittel leicht Derivate des Oxyhydrochinons erhalten[1]).

Das Benzolazoresorcin, dessen Darstellung von Will und Pukall[2]), später von Kostanecki[3]) beschrieben ist, besteht zum grössten Theil aus der Paraverbindung $C_6H_3(\overset{1}{O}H)(\overset{3}{O}H)\overset{4}{N}=NC_6H_5$. — Doch kommt daneben eine kleine Menge eines Isomeren vor, welches nach den genannten Autoren als die Orthoverbindung anzusehen ist[4]).

Um den Dimethyläther des *p*-Benzolazoresorcins zu erhalten, muss man den Farbstoff von seinem Isomeren befreien, da die entsprechenden Dimethyläther sich nicht, wie dies bei den Diäthyläthern der Fall ist, durch fractionirte Krystallisation trennen lassen. — Zur Trennung der Isomeren wurde die von Will und Pukall angegebene Methode benutzt[4]).

---

[1]) Schweitzer, Inaugural-Dissertation, Berlin 1888.
[2]) Diese Berichte XX, 1121.
[3]) Diese Berichte XXI, 3119.
[4]) Diese Berichte XX, 1122.

Methylirung des *p*-Benzolazoresorcins.

100 g des von Disazoverbindungen befreiten Farbstoffs wurden in möglichst wenig absolutem kochendem Alkohol gelöst und eine heisse Lösung von 60 g Kali in absolutem Alkohol zugegeben. Beim Erkalten erstarrt die Masse und wird abgesaugt. — Den Rückstand trocknet man, körnt ihn und bringt ihn mit so viel Methylalkohol zusammen, dass ein Brei entsteht. Dieser wird mit 125 g Jodmethyl versetzt und bei 60—70° am Rückflusskühler 6 Stunden gekocht. — Nach 12 Stunden erfüllt eine krystallinische Masse den Kolben; sie wird abgesaugt, getrocknet und mit Wasser von Jodkali befreit. Es lohnt nicht die Mutterlauge weiter zu verarbeiten, da sie meist schmierige Theile enthält.

p-Benzolazoresorcinmonomethyläther, $C_6H_3(OH)(OCH_3)N=NC_6H_5$.

Das Reactionsproduct erhält man durch Umkrystallisiren aus Alkohol in rothgelben Blättchen. — Es ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leicht, in Wasser nicht löslich. Verdünntes Alkali nimmt es mit rothgelber Farbe auf; dieser Lösung kann es mit Aether entzogen werden.

Schmelzpunkt 115—116°.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$
C	67.96	68.42 pCt.
H	5.69	5.26 »
N	12.49	12.28 »

Der Monomethyläther löst sich auch in concentrirter Schwefelsäure; bei Zusatz von Wasser scheidet sich ein gelbes Pulver ab. Beim Erwärmen löst er sich in Essigsäureanhydrid und krystallisirt daraus unverändert aus.

Um ein Acetylderivat zu erhalten wurde er einige Stunden mit Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbad erhitzt. Es resultirten braunrothe Schmieren, die keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

Ein isomerer *p*-Benzolazoresorcinmonomethyläther konnte nicht isolirt werden.

p-Benzolazoresorcindimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2N=NC_6H_5$.

10 g des Monomethyläthers werden in möglichst wenig Methylalkohol in der Wärme gelöst, dazu 3 g Kali gesetzt, bis zur vollkommenen Lösung weiter erwärmt und das Ganze mit 8 g Jodmethyl bei 60—70° 6 Stunden gekocht. — Nach 12 Stunden findet man den Boden mit Krystallen des Dimethyläthers bedeckt, die man absaugt, mit Wasser von Jodkali befreit und aus Alkohol umkrystallisirt. —

Nimmt man grössere Quantitäten des Monomethyläthers in Angriff, oder ist er nicht ganz rein, so erhält man Schmieren neben unverändertem Ausgangsmaterial.

Durch Umkrystallisiren erhält man den Dimethyläther in prachtvollen granatrothen Krystallen in feinvertheiltem Zustand, also durch Fällen einer alkoholischen Lösung mit Wasser ist er gelb.

Er löst sich in Alkohol und Aether, ist unlöslich in Wasser und Alkali.

Schmelzpunkt 92°.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2$
C	69.02	69.42 pCt.
H	6.16	5.78 »
N	11.69	11.57 »

Hr. Dr. Fock hatte die Liebenswürdigkeit die Krystalle zu messen. — Anbei die Resultate:

Krystallsystem: monosymetrisch

$$a : b : c = 0.9978 : 1 : 0.6169.$$

$$\beta = 68^0\ 34'.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}\ \infty\breve{P}\infty,\ m = \{110\}\ \infty P,\ q = \{011\}\ \breve{P}\infty$$

$$\text{und } l = \{021\}\ 2\breve{P}\infty.$$

Die glänzenden Krystalle zeigen rothbraune Färbung und sind im Durchschnitt 1—1½ mm gross. Die Flächen des Prismas und des Klinodoma q herrschen meist gleichmässig vor, während die Symmetrieebene seltener und stets kleiner erscheint. Das Klinodoma l wurde nur an einzelnen Individuen beobachtet. Die Kanten vom Prisma zum Klinodoma q sind vielfach durch äusserst schmale gerundete Flächen, wahrscheinlich den Hemipyramiden $\{121\}$ und $\{\bar{1}21\}$ entsprechend abgestumpft, eine Messung derselben war indessen nicht durchzuführen.

	Beobachtet	Berechnet
$m : m = 110 : 1\bar{1}0$	$= 72^0\ 50'$	—
$q : q = 011 : 0\bar{1}1$	$= 59^0\ 44'$	—
$m : q = 110 : 011$	$= 56^0\ 35'$	—
$m : q = \bar{1}10 : 011$	$= 87^0\ 40'$	$87^0\ 41'$
$m : l = 110 : 021$	$= 50^0\ 10'$	$50^0\ 9'$
$m : l = \bar{1}10 : 021$	$= 75^0\ 10'$	$75^0\ 15'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Symmetrieebene.

Nähere optische Untersuchung wegen der geringen Grösse der Krystalle nicht durchzuführen.

o-Benzolazoresorcindimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)N=NC_6H_5$.

Pukall hat in seiner Abhandlung[1]) gezeigt, dass bei den Isomeren seines zweifach äthylirten Farbstoffs, der Diazorest wahrscheinlich in die Orthostellung getreten ist; einen directen Beweis konnte er nicht bringen. — Auch ich fand bei der Methylirung des Benzolazoresorcins ein Isomeres, doch ebenfalls in so kleinen Quantitäten, dass keine Untersuchung behufs Ortsbestimmung ausgeführt werden konnte.

Ich habe oben angegeben, dass der von Diazoverbindungen befreite Farbstoff durch Lösen in absolutem Alkohol und Behandeln mit Kali in das Kalisalz übergeführt wird.

Das Kalisalz der Paraverbindung ist in absolutem Alkohol schwer, das des Isomeren leicht löslich. Saugt man, wie vorher beschrieben ab, so hat man im Filtrat das Kalisalz der Paraverbindung und ihres Isomeren, letzteres stark angereichert. — Man destillirt den Alkohol ab, löst den Rückstand in etwas Wasser und fällt den Farbstoff mit Salzsäure aus. — Behufs Methylirung wird er ganz so behandelt, wie vorher der reine Parafarbstoff. — Ein Monomethyläther konnte nicht gefasst werden. Das Product der zweiten Methylirung enthält die beiden Dimethyläther in ziemlich gleichen Quantitäten.

Ich hatte vorher gesagt, dass sich die beiden durch fractionirte Krystallisation nicht trennen lassen; es gilt das mit der Bedingung, dass die Paraverbindung bedeutend im Ueberschuss ist. Sind sie aber in ziemlich gleichen Quantitäten, wie hier, vorhanden, so krystallisirt das Isomere zuerst aus.

Aus Alkohol erhält man es in schönen rothgelben Nadeln, die 3 cm Länge erreichen können. Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, unlöslich in Wasser und Alkali. Concentrirte Schwefelsäure löst ihn. Von concentrirter Salpetersäure wird er in der Kälte nicht angegriffen. (Der Paradimethyläther zerfliesst darin zu rothen Tropfen!)

Schmelzpunkt 96—97°.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}O_2N_2$
C	69.20	69.42 pCt.
H	5.94	5.78 »
N	11.53	11.57 »

Die beiden isomeren Dimethyläther haben gleiches specifisches Gewicht.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1136.

Es zeigte sich bei dem Versuch, dass das Krystallgemenge der beiden durch ihr specifisches Gewicht zu trennen ist. — Sie wurden zu dem Zweck in eine concentrirte Jodkalilösung gebracht und diese in luftverdünntem Raum längere Zeit stehen gelassen, um anhaftende Luftblasen zu entfernen. Verdünnte man die Lösung mit Wasser, so konnte ein Punkt erreicht werden, bei welchem die beiden zu gleicher Zeit flottirten.

p-Amidoresorcindimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2NH_2$.

10 g *p*-Benzolazoresorcindimethyläther werden in warmem Alkohol gelöst und in eine heisse Lösung von ca. 20 g Zinnchlorür in Salzsäure gegeben. Die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird eingedunstet und die Salzsäure möglichst entfernt. — Man hat schliesslich eine schwach bräunliche Krystallmasse, die an der Luft beständig ist. Sie wird in $^1/_2$ l Wasser aufgenommen und das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. — Das Filtrat wird im Kohlensäurestrom so weit eingeengt, als es ohne dass Färbung eintritt, möglich ist. — Diese concentrirte Lösung versetzt man mit festem kohlensaurem Natron bis zur alkalischen Reaction. Dadurch wird Anilin und der Dimethyläther des *p*-Amidoresorcins in Freiheit gesetzt. Durch Wasserdampf wird das leichter flüchtige Anilin zuerst übergetrieben. Man erkennt das Ende der Operation daran, dass das Destillat mit Chlorkalk nicht mehr eine violette, sondern eine kirschrothe Färbung giebt. — Das Wasser, welches zur Dampferzeugung dient, ist vorher mit Schwefelwasserstoff zu sättigen.

Die rückständige Flüssigkeit wird möglichst unter Luftabschluss mit Aether ausgeschüttelt. So gewinnt man einen braunen Syrup, der mit concentrirter Salzsäure versetzt wird; die Masse erstarrt zu einem Krystallbrei, der abgesaugt, mit wenig concentrirter Salzsäure nachgewaschen und getrocknet wird. — Das so erhaltene salzsaure Salz der Base ist schwach grau und hält sich an trockner Luft.

Wenn man in die ätherische Lösung jenes braunen Syrups trocknes Chlorwasserstoffgas leitet, gewinnt man es in Gestalt schwammiger Massen, es ist aber nie so rein, wie bei der erstgenannten Darstellungsweise.

Durch Sublimation bei 100—110° erhält man es in schneeweissen, verfilzten Krystallnadeln.

Die wässrige Lösung des Salzes wird beim Stehen an der Luft violett, dann blau; schneller bei Zusatz von Alkali, sofort, wenn man Eisenchlorid hinzufügt.

Bei Zusatz von Silbernitrat wird im ersten Moment Chlorsilber ausgeschieden, das aber schnell zu Silber reducirt wird. In saurer Lösung tritt die Reduction langsam ein. — Platinchlorid giebt sowohl

in neutraler, als auch in saurer Lösung eine schwarze Fällung von Platin, wobei sich die überstehende Flüssigkeit braunroth färbt.

Die Substanz schmilzt bei 224° unter Zersetzung.

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_{12}O_2NCl$
	I.	II.	III.	
N	7.44	7.60	—	7.33 pCt.
Cl	—	—	19.13	18.73 »

Die freie Base erhält man, indem man das chlorwasserstoffsaure Salz in etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser löst und durch Eis kühlt. Dazu fügt man eine in Eis abgekühlte concentrirte Lösung von kohlensaurem Natron. — Die Flüssigkeit trübt sich und gesteht zu einem weissen Krystallbrei, den man geschwind in einer Wasserstoffatmosphäre absaugt.

Die noch kohlensaures Natron enthaltende Krystallmasse wird zwischen Filterpapier abgepresst und im Wasserstoffstrom bei 50—60° getrocknet. Man erhält so eine schwach bräunliche Masse, die man in warmem Benzol löst und filtrirt. — Das Filtrat wird unter Vermeidung von Luftzutritt eingedunstet und die sich ausscheidende Masse zwischen Filterpapier abgepresst.

Der Dimethyläther zeigt sich so als ein schwach gefärbter Körper, der sich in gut verschlossenen Gefässen nicht weiter verändert.

Er ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, ein wenig in Wasser; mit Wasserdämpfen verflüchtigt er sich. — Chlorkalklösung giebt eine schön kirschrothe Färbung, Eisenchlorid in alkoholischer Lösung eine smaragdgrüne, Furfurol eine schön gelbe.

Schmelzpunkt 39—40°.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}NO_2$
C	62.39	62.74 pCt.
H	7.45	7.19 »
N	8.99	9.15 »

Zur Charakterisirung der Base wurden eine Anzahl Derivate dargestellt.

Acetylamidoresorcindimethyläther,
$C_6H_3(OCH_3)_2NH(C_2H_3O)$,

entsteht durch Erwärmen der salzsauren Base mit Essigsäureanhydrid bis zur Lösung des Salzes. Die braune ölige Flüssigkeit löst man in Wasser, filtrirt, und dunstet das Filtrat wiederholt ein um die Essigsäure zu entfernen. — Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus ver-

dünntem Alkohol ist er in schönen durchsichtigen Krystallen zu erhalten. — Der Körper ist sehr beständig.

Schmelzpunkt 115—116°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}O_3N$
C	61.17	61.54 pCt.
H	6.80	6.67 »
N	7.78	7.18 »

Benzoylamidoresorcindimethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_2NH(C_6H_5CO)$,

entsteht durch Erwärmen der salzsauren Base mit Benzoylchlorid bis zur Lösung des Salzes. Das überschüssige Benzoylchlorid wird durch Abblasen vermittels Wasserdampf entfernt. Die ursprünglich ölige Masse erstarrt dabei, nachdem die Hauptmenge der gebildeten Benzoësäure entfernt ist. Die feste gelbliche Substanz wird mit verdünntem Alkali gewaschen. — Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol erhält man ein weisses krystallinisches Pulver.

In kaltem Alkohol ist der Körper sehr wenig, in heissem mässig löslich. — Er ist sehr beständig; Eisenchlorid ruft keine Veränderung hervor.

Durch Sublimation erhält man schöne weisse Nadeln.

Schmelzpunkt 173°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{15}O_3N$
C	69.82	70.04 pCt.
H	5.98	5.84 »
N	5.48	5.45 »

Tetramethoxydiphenylthioharnstoff, $CS[NHC_6H_3(OCH_3)_2]_2$.

Man versetzt die alkoholische Lösung der salzsauren Base mit so viel festem Kali, als nothwendig ist, um die Chlorwasserstoffsäure zu neutralisiren, giebt überschüssigen Schwefelkohlenstoff zu und erwärmt 12 Stunden am Rückflusskühler. Nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs scheidet sich eine feste Masse aus, die in den meisten gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich ist. Zur Reinigung empfiehlt sich am meisten das Umkrystallisiren aus grossen Quantitäten eines warmen Gemisches von Alkohol und Aether, oder öfteres Auswaschen der Masse mit lauem Alkohol.

Man erhält so eine weisse Masse, die in Alkalien unlöslich ist.

Schmelzpunkt 159—160°.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}O_4N_2S$
C	58.45	58.62 pCt.
H	6.16	5.75 »
N	8.22	8.05 »

Dimethoxyphenylsenföl, $CSNC_6H_3(OCH_3)_2$.

Bei der Bereitung des Thioharnstoffs war, nach Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs und Ausscheidung des Thioharnstoffs eine braungefärbte Lauge übrig geblieben, die einen charakteristischen, wenn auch nicht stechenden Geruch nach Senföl zeigte.

Es wurde Wasserdampf durchgeleitet; in dem Destillat schied sich eine gelb gefärbte feste Masse ab. Man erhielt sie in grösserer Quantität durch zehnstündiges Erhitzen des Thioharnstoffs mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad und Ueberblasen des Reactionsproducts mit Wasserdampf.

Die in dem Destillat suspendirte gelbe Masse wird entweder durch öfteres Schütteln mit Aether entzogen oder abfiltrirt.

Durch Umkrystallisiren aus einem warmen Gemisch von Alkohol und Aether erhält man 3 Arten von Krystallen. Zuerst weingelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 119—120°. Lässt man sehr langsam auskrystallisiren, so gewinnt man sie in prachtvollen Pyramiden; in dieser Form sind sie in Alkohol und Aether, selbst in der Wärme unlöslich. Dann scheiden sich etwas gefärbte Zwillinge vom Schmelzpunkt 155° aus. Die Hauptmasse krystallisirt zuletzt aus. Es sind gelb gefärbte Blättchen von metallischem Glanz, welche aus dem gesuchten Senföl bestehen.

In Anilin lösen sie sich und scheiden bei Zusatz von Salzsäure eine in Wasser unlösliche weisse Masse aus. In concentrirter Schwefelsäure lösen sie sich mit schön gelbrother Farbe ähnlich dem Benzolazoresorcin.

Schmelzpunkt 57°.

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_9NO_2S$
C	(verunglückt)	55.38 pCt.
H	4.89	4.62 »
S	16.13	16.41 »

Methoxychinon, $C_6H_3\overset{1}{O}(O\overset{5}{C}H_3)\overset{4}{O}$.

Das Methoxychinon wurde aus der salzsauren Base durch Oxydation mit Chromsäuremischung erhalten. Auf 1 Gewichtstheil Base wurden 3 Theile saures chromsaures Natron, 8 Theile Schwefelsäure und 100 Theile Wasser verwendet.

Die Lösung der salzsauren Base wurde unter Umschwenken in das Oxydationsgemisch getropft. Nach kurzem Stehen wurde mit Aether ausgeschüttelt. Die besten Ausbeuten erzielt man, wenn beide Lösungen auf 0° abgekühlt sind und noch Eisstücke darin umherschwimmen.

Der Aetherrückstand lässt sich durch Umkrystallisation aus Alkohol oder besser durch Sublimation zwischen 80 und 90° reinigen. Im letzteren Fall bildet er lange gelbe Nadeln mit angenehmem an Gewürznelken erinnernden Geruch. In Alkohol löst er sich, wenn vollkommen rein, mit schön gelber Farbe; selbst geringe Verunreinigung macht die Lösung braun oder violett. Er ist in Aether ziemlich löslich, dagegen sehr schwer in Ligroïn, selbst in kochendem. Bei Zusatz der salzsauren Base zu einer Lösung des Chinons entsteht eine violettrothe Färbung gleich der bei der Oxydation.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Chinon mit tiefblauer Farbe; beim Verdünnen mit Wasser wird die Lösung grün. Seine Dämpfe färben Filterpapier roth.

Schmelzpunkt 140°.

Obige Eigenschaften stimmen mit dem Methoxychinon von Schweitzer[1]) überein. Er hatte jenen Körper durch Oxydation des *o*-Anisidins erhalten, nachdem er die derselben Richtung zustrebenden Versuche Mühlhäuser's[2]) wieder aufgenommen hatte.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6O_3$
C	60.71	60.87 pCt.
H	4.62	4.35 »

Die Eigenschaft der Schwerlöslichkeit in Ligroïn wies auf eine sehr einfache directe Darstellungsweise aus dem Dimethyläther des Benzolazoresorcins, die mit viel weniger Verlusten verknüpft ist.

Der Dimethyläther des Farbstoffes wurde auf die früher angegebene Art mit Zinn und Salzsäure reducirt, das Zinn mit Schwefelwasserstoff ausgefällt und die Flüssigkeit concentrirt. Dies Gemisch von salzsaurem Anilin und salzsaurem Amidoresorcindimethyläther wurde mit Chromsäuremischung oxydirt und das resultirende Gemenge von Benzochinon und Methoxychinon durch Ligroïn getrennt.

Versuche, ein Phenylhydrazinderivat des Methoxychinons darzustellen, blieben ohne Erfolg.

p-Amidoresorcinmonomethyläther, $C_6H_3(OCH_3)OHNH_2$.

Der Monomethyläther des Benzolazoresorcins wurde in gleicher Weise, wie es bei dem Dimethyläther beschrieben, mit Zinn und Salzsäure reducirt und das Zinn durch Schwefelwasserstoff ausgefällt. — Nach der Concentration der Flüssigkeit wurden die Basen in Freiheit gesetzt. Es empfiehlt sich in diesem Fall, wegen der leichten Oxydirbarkeit des Amidoresorcinmonomethyläthers, die Hauptmenge der Säure durch kohlensaures Natron zu neutralisiren und dann die Basen

---

[1]) Schweitzer, Inaugural-Dissertation, Berlin 1888.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **207**, 235—256.

selbst durch kohlensaures Baryum frei zu machen. Das Anilin wurde wieder durch schwefelwasserstoffhaltigen Wasserdampf übergetrieben. Man erkennt das Ende der Reaction daran, dass das Destillat mit Chlorkalklösung keine Färbung mehr giebt.

Die rückständige Flüssigkeit wird schnell und unter jeglicher Vermeidung von Luftzutritt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein brauner Syrup zurück, den man sogleich in heissem Benzol löst. Beim Erkalten scheiden sich Nadeln aus. Dieselben waren jedoch so gebräunt, dass ich eine Analyse für nutzlos hielt.

Der höchste Schmelzpunkt war 137—138°.

In Wasser ist die Base wenig, in Alkohol, Aether und heissem Benzol leicht, in kaltem schwer löslich. Ferner löst sie sich in Säuren und Alkalien.

Chlorkalk giebt mit einer neutralen Lösung einen rothbraunen Niederschlag. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit wundervoll blauer Farbe auf, die beim Verdünnen mit Wasser oder Alkalien sofort in ein schmutziges Violett übergeht. Die alkalische Lösung färbt sich an der Luft schnell dunkelviolett. Salpetersäure löst es unter Oxydation mit violetter Farbe.

Das salzsaure Salz wurde erhalten durch Uebergiessen der festen Basis mit concentrirter Salzsäure und Abdunsten des Ueberschusses. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man es in Form einer grünlichen Krystallmasse.

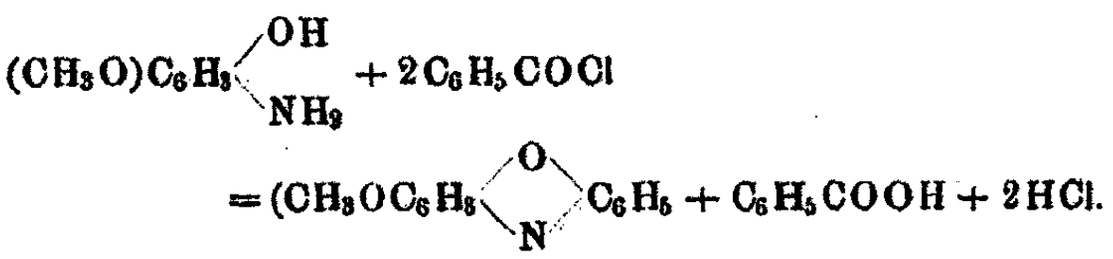
Die wässrige Lösung des Salzes oxydirt sich an der Luft und wird violett. Mit Silbernitrat erhält man eine Fällung von Chlorsilber. Bei Zusatz von Platinchlorid scheidet sich Platin aus, während sich die Flüssigkeit violettroth färbt. Eisenchlorid giebt braunrothe Färbung.

Es war nicht genügend Material vorhanden, um eine Ortsbestimmung der Methoxylgruppe auszuführen: ob diese sich nämlich in der Ortho- oder Parastellung zur Amidogruppe befindet. Doch lassen sich wohl aus folgendem Versuch darauf bezügliche Schlüsse machen.

Die Base wurde einige Stunden mit überschüssigem Benzoylchlorid am Rückflusskühler gekocht; es entwickelte sich Chlorwasserstoffsäure. Nach dem Erkalten erstarrte der Inhalt des Kölbchens. Durch Absaugen und Umkrystallisiren erhielt ich einen weissen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt, seine Sublimationsfähigkeit und Löslichkeit in Alkali als Benzoësäure zu erkennen gab. Aus dem abgesaugten grünen Oel war kein chemisch charakterisirter Körper zu erhalten.

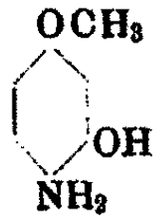
Die Benzoësäure musste durch Zutritt von Wasser zu Benzoylchlorid entstanden sein und da von aussen kein Wasser zugekommen war, musste es sich innerhalb der reagirenden Substanzen abgespalten haben.

Es ist daher sehr wahrscheinlich, dass sich eine Anhydroverbindung nach folgender Gleichung gebildet hat:



Die Bildung von Anhydroverbindungen ist bis jetzt nur beobachtet worden, wenn sich die Hydroxyl- zur Amidogruppe in der Orthostellung befand[1]).

Es ist daher höchst wahrscheinlich, dass dem *p*-Amidoresorcinmonomethyläther die Formel:



zukommt.

Es stimmt dies überein mit den Beobachtungen, welche Will und Pukall bei dem *p*-Amidoresorcinmonoäthyläther gemacht haben. Sie vermuthen daraus, durch Oxydation das Oxychinon erhalten zu haben, was für eine analoge Formel des Aethyläthers sprechen würde.

Für die Unterstützung, die mir Hr. Dr. Will bei dieser Arbeit zu Theil werden liess, sage ich meinen herzlichsten Dank.

---

[1]) Ladenburg, diese Berichte IX, 1524—30.
Hantzsch, diese Berichte XVI, 1948.
Kalckhoff, diese Berichte XVI, 375 und 1825—32.
Sandmeyer, diese Berichte XIX, 2656.
Hofmann und Miller, diese Berichte XIV, 570.

437. L. Oelkers: Notiz zu der Mittheilung über Oxaminsäure[1]).

(Eingegangen am 15. Juli.)

Durch gefällige Zuschrift des Hrn. Prof. H. v. Pechmann wurde ich auf eine Abhandlung von diesem und K. Wehsarg über Dinitrosoaceton[2]) aufmerksam gemacht, in welcher der Schmelzpunkt der Oxaminsäure zu 210° statt des von Toussaint angegebenen (173°) festgestellt ist. Die von mir in No. 10 der Berichte mitgetheilten Versuche sind April—August 1888 angestellt, die Publication wurde damals aus anderen Gründen verschoben. Die erwähnte Arbeit über Dinitrosoaceton ist Ende October 1888 erschienen und von mir übersehen.

[1]) Diese Berichte XXII, 1566.
[2]) Diese Berichte XXI, 2990.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 9, S. 1502, Z. 7 v. o. lies: »$2H + O_2 = H_2O_2$« statt »$H_2H + O_2 = H_2O_2$«.

» » » 9, » 1507, » 1 v. u. lies: »50 ccm« statt »5 ccm«.

» » » 9, » 1520. In der Zahlentabelle gehören die irrthümlich hinaufgerückten Zahlen:

51.4 | 48.3 | 1.4

in gleiches Niveau mit den Zahlen:

17.1 | 31.2 |

ferner die Zahlen:

24.0 | 21.0 | 1.2

in gleiches Niveau mit den Zahlen:

7.0 | 14.0 |

» » » 9, » 1521, Z. 1 v. u. lies: »dieser letzteren« statt »dieses letzteren«.

» » » 9, » 1522, » 1 v. o. lies: »Wasser ist gegen alle bisher bekannten Oxydationsmittel indifferent, während Wasserstoffhyperoxyd durch alle kräftigen Oxydationsmittel (Ozonide) angegriffen wird. Wie kann es also einen Körper geben, der Wasser zu H_2O_2 oxydirt, d. h. an Wasser Sauerstoff abgiebt, H_2O_2 aber intact lässt? Solche Annahme u. s. w.«

» » » 9, » 1522, » 7 v. o. lies: »könnte« statt »konnte«.

» » » 9, » 1525, » 4 v. u. lies: »$O + H_2O = H_2O_2$« statt »$O + H_2O = H_2O = H_2O_2$«.

» » » 9, » 1527, » 10 v. o. lies: »U-Röhre« statt »Röhre«.

Nächste Sitzung: Montag, 14. October 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 14. October 1889.

Vorsitzender: Hr. C. Liebermann.

Nachdem der Vorsitzende die Anwesenden bei ihrer ersten Zusammenkunft nach den Ferien bewillkommnet hat, weist er darauf hin, dass die Gesellschaft in Folge ihrer grossen Mitgliederzahl fast nach jeder längeren Ferienpause ihrer Trauer über Lücken Ausdruck zu geben habe, welche der Tod inzwischen in ihre Reihen gerissen.

So beklage die Deutsche chemische Gesellschaft auch diesmal den Tod dreier ihrer Mitglieder, welche noch in der Vollkraft ihres Wirkens dahingerafft wurden.

Am 24. Juli d. J. starb zu Leipzig, erst 35 Jahre alt,

Dr. Rudolf Leuckart,

Privatdocent in Göttingen und Assistent des dortigen Universitätslaboratoriums. Durch Mittheilung zahlreicher, wissenschaftlicher Arbeiten in den »Berichten« hat er während des letzten Jahrzehnts den Bestrebungen unserer Gesellschaft nahe gestanden.

Am 24. August d. J. wurden uns gleichzeitig zwei Genossen durch den Tod entrissen.

Zu Rostock verschied an diesem Tage der dortige ordentliche Professor der Chemie und Director des Universitätslaboratoriums,

Dr. Oscar Jacobsen

(geb. 25. Juni 1840). Ursprünglich Apotheker, führte ihn seine rastlose Liebe zur Wissenschaft bald höheren Zielen zu. Von seinen Arbeiten sind auch in weiteren Kreisen seine sehr sorgfältigen und interessanten Untersuchungen über die Luft des Meerwassers an ver-

schiedenen Orten und Tiefen bekannt, welche er in Folge seiner Betheiligung als Chemiker an der wissenschaftlichen Expedition der Pomerania in der Ost- und Nordsee (1871 und 1872) anstellte. Seine, durchweg sehr exact ausgeführten, specielleren chemischen Forschungen betrafen namentlich das Gebiet der homologen Benzole und derjenigen Steinkohlentheerkohlenwasserstoffe, welche in zahlreichen Homologen und Isomeren in dem Temperaturintervall von 140—200° sieden, und führten zu wesentlichen Bereicherungen unseres Wissens auf diesem Gebiete. Ihm verdanken wir nicht allein die Kenntniss mancher dieser Substanzen, welche früher als fast untrennbare Gemische erschienen, z. Th. erst in wirklich reinem Zustand, sondern auch zahlreiche Trennungs- und Reinigungsmethoden, welche es erst ermöglichten, dass wir uns heute vieler dieser wichtigen Substanzen in reinem Zustande als Handelspräparate bedienen können.

Am gleichen Tage starb zu Jena der Geh. Hofrath und Director des Universitätslaboratoriums

Prof. Dr. Anton Geuther.

Geboren am 23. April 1833 zu Neustadt im Herzogthum Sachsen-Koburg, wurde er 1863 von Göttingen aus, wo er als Privatdocent und erster Assistent in Wöhler's Laboratorium thätig war, in seine spätere Lebensstellung berufen.

Geuther's Arbeiten liegen gleichmässig auf anorganischem und organischem Gebiet und sind viel zu zahlreich und originell, um sie hier in wenige Worte zusammenfassen zu können.

Es wird genügen, daran zu erinnern, dass Geuther (1863) der Entdecker des Acetessigäthers und mehrerer seiner wichtigsten Verbindungen (u. A. des Natrium-, Methyl- und Aethylderivats) ist, dieser Substanz, welche nach den fast gleichzeitigen schönen Arbeiten Frankland's und Duppa's, später durch Wislicenus und dessen Schüler ihre theoretische Aufklärung fand, und dann in den Händen zahlreicher Forscher ihre heutige hohe Bedeutung als eine der für die Synthese organischer Verbindungen fruchtbarsten Substanzen erlangte.

Obwohl es Geuther nicht beschieden war, gleich anfangs die Constitution des Acetessigäthers genügend scharf zu erkennen, so hat er doch auch noch später, vielfach im Verein mit seinen Schülern, zahlreiche wichtige Beiträge zur Kenntniss dieser interessanten Verbindungsgruppe geliefert und sich noch bis an sein Lebensende mit theoretischen und experimentellen Untersuchungen über diesen Gegenstand beschäftigt.

Von Geuther's zahlreichen sonstigen Arbeiten sind viele kleinere auf anorganischem Gebiet, ferner auf organischem Gebiet von Interesse: die von ihm zuerst bewerkstelligte Synthese des Acetals; die Entdeckung des Nitrosodiäthylins, als erstes Beispiel der Nitrosoverbindungen secundärer Basen; die Entdeckung der Dehydracetsäure; die auf breiter Grundlage von ihm und seinen Schülern ausgeführten merkwürdigen Synthesen von Kohlenstoffsäuren mittelst Kohlenoxyd, Natriumalkoholaten und Natronhydrat; die zahlreichen Versuche über die Affinitätsgrössen des Kohlenstoffs u. s. w.

Im Jahre 1870 gab Geuther sein »Lehrbuch der Chemie, gegründet auf die Werthigkeit der Elemente« heraus, die erste derartige Zusammenstellung, in der der Verfasser, von der Plurivalenz oder wechselnden Werthigkeit der Elemente ausgehend, sämmtliche Verbindungen, auch die complicirtesten und losesten Doppelverbindungen, sowie die sämmtlichen Mineralien gemäss dieser Lehre zu formuliren versuchte. Trotz vieler anerkannt werthvoller Auffassungen einzelner Verbindungen, welche diese Formulirung ermöglichte, ergab sie doch aber auch andererseits eine derartige Complication und Willkürlichkeit zahlreicher Formeln, dass wohl aus diesem Grunde das Lehrbuch keine sehr weite Verbreitung fand.

Der Vorsitzende theilt hierauf mit, dass ihm soeben noch die Nachricht von dem am 8. September d. J. erfolgten Dahinscheiden eines anderen Mitgliedes der Gesellschaft, des Herrn

Dr. Albrecht Müller,

Besitzers der Cellulosefabrik Hertelsaue, zugehe.

Nachdem der Vorsitzende noch der Hoffnung Ausdruck gegeben, dass eingehendere Biographien der Dahingeschiedenen am Jahresschlusse den »Berichten« nicht fehlen würden, erheben sich die Anwesenden von ihren Sitzen, um das Andenken der Verstorbenen zu ehren.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Platner, Wilhelm, Marburg;
Ackeren, Dr. med. van, Berlin;
Brown, Robert J., Davenport.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Bonhöffer, Dr. O., Chemiker in Schelploh, Station Eschede (durch H. Bunte und Ferd. Tiemann);

Schaefer, Dr. E., Schiffbauerdamm 18 A, N.W. Berlin (durch O. Bergami und A. Bistrzycki);

Rockwood, Elbert, Jowa City, Jowa, U. S. A. (durch V. Meyer und K. Buchka);

Quincke, Fräulein Helen, Industrial Institut and College, Columbus, Miss., U. S. A. (durch M. Hobein und G. Bender).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 34. Lfrg. (Naphtalingruppe.) Breslau 1889.

450. Graham-Otto's ausführliches Lehrbuch der anorganischen Chemie. Neu bearbeitet von A. Michaelis. IV. Abthlg. 2. Hälfte. (Schluss.) Braunschweig 1889.

565. *Χρηστομάννος, Α. Κ. Εγχειρίδιον χημείας. Τόμος δεύτερος. Μέρος τρίτον. Ὀργανικὴ χημεία. Ἐν Ἀθήναις* 1889.

612. Hilger, A. Mittheilungen aus dem pharmaceutischen Institute und Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen. II. Heft. München 1889.

Der Vorsitzende: C. Liebermann.

Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

438. Ferd. Tiemann: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

I. Mittheilung.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXVIII.]

(Eingegangen am 1. October.)

Ueber die in der Ueberschrift genannten Körperklassen habe ich im Zusammenhang zuletzt vor einigen Jahren[1]) berichtet und bald darauf[2]) ein neues Verfahren zur Darstellung der Amidoxime mitgetheilt, welches auf der nach der Gleichung:

$$R.CS.NH_2 + H_2N.OH = R.C(:NOH)(.NH_2) + H_2S$$

erfolgenden Umwandlung der Thioamide durch Hydroxylamin beruht.

Die Untersuchung der Amidoxime und Azoxime ist inzwischen im hiesigen Laboratorium fortgesetzt worden; ich nehme nunmehr die Berichterstattung über die dabei erhaltenen Resultate auf und bringe zunächst Arbeiten der HH.: Heinrich Wolff, Heinrich Müller, Julius Weise, Louis H. Schubart, Ernst Oppenheimer und Ernst Richter, sowie die Beschreibung einiger von mir selbst ausgeführter Versuche zum Abdruck.

Bevor ich die wesentlichen Ergebnisse der einzelnen Arbeiten zusammenstelle, will ich einige allgemeine Erfahrungen erörtern, welche bei der Untersuchung der Amidoxime im Verlauf der letzten Jahre gemacht worden sind.

Die unter der Einwirkung von Hydroxylamin erfolgende Umwandlung der Nitrile in Amidoxime darf, wie ich mehrfach betont habe, als eine allgemeine Reaction der Nitrile angesprochen werden. Bislang ist dieselbe nur bei solchen Nitrilen nicht eingetreten, welche auch in die entsprechenden Säuren nur schwierig oder, wie z. B. das Pentamethylbenzonitril, unter Anwendung der gewöhnlich zum Ziele führenden Mittel überhaupt nicht umzuwandeln sind. Im Allgemeinen erfolgt der Uebergang in Amidoxime bei den kohlenstoffreichen, hochmolekularen Nitrilen, z. B. den aliphatischen Nitrilen höherer Kohlenstoffreihen, den Naphtoënitrilen u. s. f. langsamer als bei den kohlenstoffärmeren, einfacher zusammengesetzten Nitrilen; auch reagiren

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1475.
[2]) Diese Berichte XIX, 1668.

die Amidoxime mit sehr complexem Molekül in der Regel träge und namentlich treten darin die durch die vorhandene Oximidogruppe bedingten sauren Eigenschaften immer mehr zurück.

Die Amidoxime addiren leicht Cyansäure, Carbanil und Phenylsenföl. Es ist von vornherein wahrscheinlich, dass dabei die Amidgruppe der Amidoxime in Reaction tritt, indem Verbindungen entstehen, welche nach den allgemeinen Formeln:

$$R.C(:NOH)(NH.CO.NH_2),\quad R.C(:NOH)(NH.CO.NHC_6H_5)$$
$$\text{und}\quad R.C(:NOH)NH.CS.NHC_6H_5$$

zusammengesetzt sind. Ich habe daher die betreffenden Körper als Uramidoxime, phenylirte Uramidoxime und phenylirte Thiouramidoxime bezeichnet. Mit dieser Auffassung im Einklang steht, dass auch die Aethyläther der Amidoxime Carbanil und Phenylsenföl addiren. Die dabei sich bildenden Substanzen können nur nach den allgemeinen Formeln:

$$R.C(:NOC_2H_5)(.NH.CO.NHC_6H_5)$$
$$\text{und}\quad R.C(:NOC_2H_5)(.NH.CS.NHC_6H_5)$$

zusammengesetzt sein. Auffallend ist indessen, wie ich bereits in einer früheren Veröffentlichung [1]) hervorgehoben habe, dass die Aethyläther der Amidoxime etwas langsamer als die Amidoxime auf Carbanil und Phenylsenföle reagiren, dass die phenylirten Uramidoxime und Thiouramidoxime eher basische als saure Eigenschaften zeigen, was gegen die Anwesenheit einer intacten Oximidgruppe in diesen Verbindungen zu sprechen scheint, und dass bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaure Lösungen der Amidoximäthyläther eine Anlagerung der Elemente der Cyansäure nicht erfolgt. Aus diesen Gründen habe ich in der citirten Mittheilung die Frage aufgeworfen, ob die bislang Uramidoxime u. s. w. genannten Körper nicht vielleicht urethanartige Verbindungen sind, indem bei der Wechselwirkung zwischen Amidoximen einerseits und Cyansäure, Carbanil und Phenylsenföle andererseits die Oximidogruppe der Amidoxime zuerst in Reation tritt. Die phenylirten Uramidoxime und Thiouramidoxime reagiren so träge, dass es bislang nicht gelungen ist, sie zu äthyliren, d. h. in die phenylirten Uramidoximäthyläther, bezw. Thiouramidoximäthyläther von nicht zweifelhafter Constitution umzuwandeln und so die erwähnten Bedenken zu beseitigen; ich habe daher einen anderen Weg einschlagen müssen, um in dieser Beziehung weitere Aufklärung zu erhalten. Ich habe zu dem Ende die Einwirkung von Carbanil und Phenylsenföl auf Körper studirt, welche nur die Oximidgruppe und keine Amidgruppe enthalten. Dabei hat sich herausgestellt, dass solche Körper allerdings mit Carbanil unter Umständen urethanartige Verbindungen bilden, dass aber im Allgemeinen die Amidgruppe weit energischer und leichter

[1]) Diese Berichte XIX, 1477.

als die Oximidgruppe auf Carbanil reagirt. Ich werde auf diese Versuche später zurückkommen, nehme aber, nachdem ich diese Erfahrung gemacht habe, keinen Anstand, die betreffenden Abkömmlinge der Amidoxime nach wie vor als Uramidoxime u. s. f. zu bezeichnen. Dass bei der Einwirkung von Kaliumcyanat auf wässerige Lösungen der salzsauren Amidoximäthyläther keine Uramidoximäthyläther erhalten worden sind, dürfte durch die Unlöslichkeit der nach dieser Richtung bislang untersuchten Amidoximäthyläther in Wasser bedingt sein. Die unveränderte Abscheidung dieser Verbindungen aus wässerigen Lösungen ihrer Chlorhydrate durch Kaliumcyanat erfolgt so augenblicklich, dass allem Anschein nach keine Zeit zur Einwirkung der gleichzeitig in Freiheit gesetzten Cyansäure bleibt. Was endlich den Umstand anlangt, dass die Uramidoxime u. s. f. trotz den in ihren Molekülen anzunehmenden Oximidgruppen kaum saure Eigenschaften besitzen, so verdient hervorgehoben zu werden, dass ein solches Verhalten auch andere complex zusammengesetzte oximidhaltige Substanzen zeigen.

Die Amidoxime sind äusserst reactionsfähige Körper, welche eine Reihe sehr charakteristischer Derivate liefern. Aus den nachstehend abgedruckten Abhandlungen ist von Neuem ersichtlich, dass die in früheren Veröffentlichungen von mir erörterten Umsetzungen der Amidoxime bei den verschiedenen Repräsentanten dieser Körperklasse in gleichartiger Weise verlaufen.

Heinrich Wolff hat die Beobachtung gemacht, dass der Phenylallenylamidoximäthyläther in schwefelsaurer Lösung durch Natriumnitrit in Phenylallenyläthoximnitrit $C_6H_5 . CH : CH . C(: NOC_2H_5)(. ONO)$ umgewandelt wird. Analog zusammengesetzte Aethoximnitrite entstehen unter gleichen Bedingungen allgemeiner aus den Amidoximäthyläthern. Julius Weise hat z. B. ein gut krystallisirendes Aethoximnitrit aus dem *p*-Nitrobenzenylamidoximäthyläther dargestellt. Ich werde auf diese Körper, welche sich mit grösster Leichtigkeit umsetzen, in einer späteren Mittheilung zurückkommen.

Die bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide nach der Gleichung:

$$R . CS . NH_2 + H_2N . OH = RC(: NOH)(. NH_2) + H_2S$$

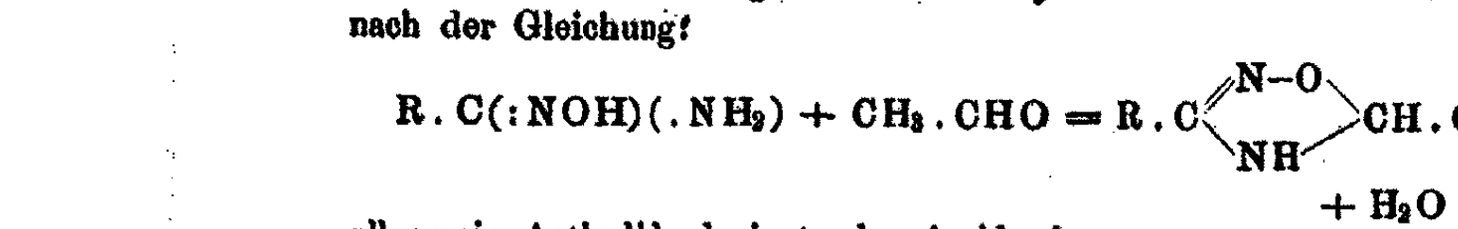
stattfindende Ersetzung des Schwefels durch die Oximidogruppe gestattet die Darstellung mancher Amidoxime, welche schwer zugänglich sein würden, wenn man sie aus den entsprechenden Nitrilen bereiten müsste.

Wenn man bei dieser Reaction von Thioamiden ausgeht, die im Ammoniakrest substituirt sind, so erhält man in der Amidogruppe substituirte Amidoxime von der allgemeinen Formel

$$R . C(: NOH)(. NHR^1).$$

Heinrich Müller[1]) hat auf dem angegebenen Wege eine Anzahl dieser Verbindungen dargestellt und gezeigt, dass dieselben sich den meisten Reagentien gegenüber genau wie die nicht substituirten Amidoxime verhalten. Sie unterscheiden sich davon indess dadurch, dass sie der Azoximbildung nicht mehr fähig sind.

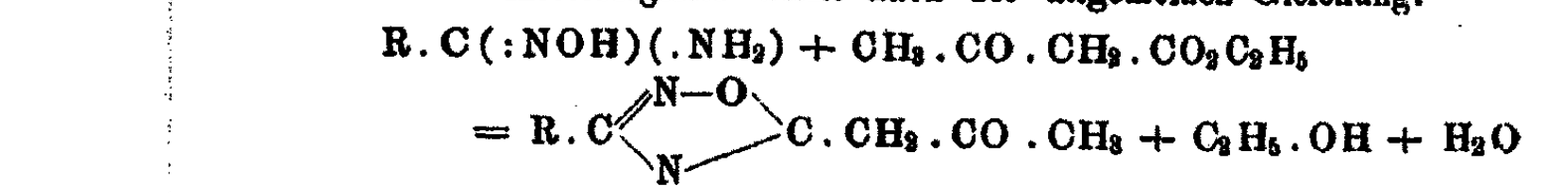
Bei der Einwirkung von Acetaldehyd auf Amidoxime entstehen nach der Gleichung:



allgemein Aethylidenderivate der Amidoxime.

Andere Aldehyde geben nach den im hiesigen Institut gemachten Beobachtungen analog zusammengesetzte Derivate; nur erfolgt die Einwirkung der verschiedenen Aldehyde auf die Amidoxime mit sehr verschiedener Energie, so zwar, dass die Condensationsproducte aus beiden Körpern bald momentan, bald erst nach längerer Zeit sich bilden. Ich werde darüber später ausführlicher berichten.

Der Acetessigester wirkt nach der allgemeinen Gleichung:

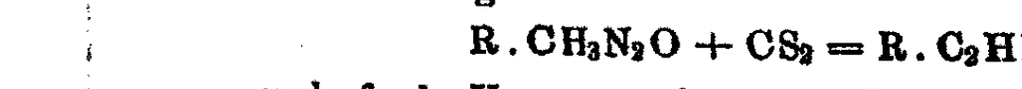


auf verschiedene Amidoxime stets in gleicher Weise unter Bildung von Azoximen ein, welche eine acetylirte Aethenylgruppe enthalten.

Die Abkömmlinge der nitrirten Benzenylamidoxime sind durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet; die von Julius Weise untersuchten Verbindungen haben sich daher in vortrefflicher Weise zur Controle des Verlaufes der verschiedenen Amidoximreactionen hergeliehen.

Die von Louis H. Schubart untersuchten Homobenzenylamidoxime und das von Ernst Oppenheimer untersuchte Xylenylamidoxim verhalten sich genau wie das Benzenylamidoxim. Bemerkenswerth ist, dass die orthosubstituirten Benzonitrile sich nur schwierig in Amidoxime überführen lassen. Julius Weise hat diese Erfahrung bei Verarbeitung des *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitrils, Louis H. Schubart bei Verarbeitung des *o*-Homobenzonitrils gemacht.

Beachtung verdient die von Louis H. Schubart studirte, nach der Gleichung



verlaufende Umsetzung der aromatischen Amidoxime mit Schwefel-

[1]) Siehe diese Berichte XIX, 1669 und die hierunter abgedruckte Mittheilung.

kohlenstoff. Weitere Versuche sind erforderlich, um die Constitution der Producte dieser Reaction völlig aufzuklären.

Die von Ernst Richter untersuchten isomeren Naphtenylamidoxime reagiren träger als das Benzenylamidoxim, setzen sich aber schliesslich mit anderen Verbindungen in völlig analoger Weise um. Bemerkenswerth ist, dass die Amidoximbildung bei dem α-Naphtoënitril ähnlich schwierig wie bei den orthosubstituirten Benzonitrilen erfolgt.

---

439. Heinrich Wolff: Ueber Abkömmlinge des Phenylallenylamidoxims [1]).

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCXXXXIX.]

(Eingegangen am 1. October.)

In einer früheren Mittheilung [2]) habe ich über die Darstellung des Phenylallenylamidoxims aus Zimmtsäurenitril, Benzoylphenylallenylamidoxim, Phenylallenylazoximbenzenyl, Phenylallenylazoximäthenyl, Phenylallenylamidoximmethyläther, Phenylallenylamidoximäthyläther und Phenylallenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure berichtet. Ich lasse heute die Beschreibung der Darstellungsweise einiger anderer Derivate des Phenylallenylamidoxims folgen.

Phenylallenyläthoximnitrit, $C_6H_5.CH:CH.C(:NOC_2H_5)(O.NO)$.

Wenn man die Auflösung von 1 Mol. Phenylallenylamidoximäthyläther in verdünnter Schwefelsäure (2 Mol.) unter starker Abkühlung mit der Lösung von 2 Mol. Natriumnitrit vermischt, so findet eine ruhige und durchaus gleichmässige Stickstoffentwickelung statt. Gleichzeitig scheiden sich weisse, kleine Nadeln ab, welche nach einiger Zeit anfangen, sich gelb zu färben. Sobald die Reaction beendigt ist, filtrirt man ab und wäscht mit wenig Wasser aus.

Wie das Studium des Reactionsproductes gezeigt hat, vollzieht sich die beschriebene Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH:CH.C(:NOC_2H_5)(NH_2) + 2H_2SO_4 + 2NaNO_2 = C_6H_5.CH:CH.C(:NOC_2H_5)(ONO) + 2NaHSO_4 + 2H_2O + N_2.$$

---

[1]) Auszug aus der im Winter-Semester 1886/87 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

[2]) Diese Berichte XIX, 1507.

Der neue Körper ist äusserst leicht zersetzlich. Bringt man ihn mit concentrirter Schwefelsäure zusammen oder erhitzt man ihn schnell, so erfolgt eine schwache Verpuffung. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether, etwas löslich in Ligroïn und kaum löslich in Wasser. Sie lässt sich am leichtesten rein und gut krystallisirt erhalten, indem man bei ihrer Darstellung von völlig reinem Phenylallenylamidoximäthyläther ausgeht, das ausgeschiedene Reactionsproduct nach dem Auswaschen mit Wasser an der Luft trocknet, dasselbe in absolutem Aether aufnimmt und diesen verdunsten lässt. Man kann den Körper auch aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren, muss aber in diesem Falle sorgfältig darauf achten, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht über 55° steigt. Eine geringe Zersetzung ist indessen auch unter diesen Bedingungen nicht zu vermeiden.

Der neue Körper krystallisirt in abgestumpften Nadeln und schmilzt bei 61°. Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werthe:

	Theorie		Versuch			
C_{11}	132	60.00	60.62	60.02	—	—
H_{12}	12	5.45	5.92	5.77	—	—
N_2	28	12.73	—	—	12.44	12.94
O_3	48	21.82	—	—	—	—
	220	100.00				

Daraus ergiebt sich unzweideutig, dass die beschriebene Substanz aus dem Phenylallenylamidoximäthyläther durch Austausch der Amidgruppe gegen 1 Stickstoff- und 2 Sauerstoffatome entstanden ist. Der erwähnte Atomcomplex kann in Form einer Nitrogruppe: NO_2 oder in Form eines einwerthigen Restes der salpetrigen Säure: O.NO die Amidogruppe ersetzt haben. Wäre das erstere der Fall, so würde der Körper voraussichtlich ziemlich beständig sein, und Reductionsmittel sollten daraus den Phenylallenylamidoximäthyläther regeneriren. Diese Umwandlung konnte jedoch auf keine Weise bewerkstelligt werden. Dagegen constatirte ich, dass die Substanz unter den verschiedensten Bedingungen mit grösster Leichtigkeit salpetrige Säure abspaltet; sie ist mithin ein Aether dieser Säure, also nach der oben angeführten Formel zusammengesetzt und daher als Phenylallenyläthoximnitrit zu bezeichnen [1]).

[1]) Es ist besonders bemerkenswerth, dass der Ammoniakrest: NH_2 der Amidoximäthyläther sich mit grosser Leichtigkeit durch einwerthige Atome, z. B. die Halogene: Chlor und Brom, oder einwerthige Reste einbasischer Säuren, nicht aber ohne Weiteres durch Hydroxyl ersetzen lässt. Ich werde darauf in einer späteren Mittheilung zurück kommen, in welcher ich die Umwandlung des Benzenylamidoximäthyläthers: $C_6H_5C(:NOC_2H_5)(NH_2)$, in Benzhydroxamsäureäthyläther, $C_6H_5CO.NH.OC_2H_5$, zu erörtern beabsichtige.

Ferd. Tiemann.

Dass das Phenylallenyläthoximnitrit bei den durch Säuren oder Alkalien veranlassten Zersetzungen Zimmtsäure liefert, braucht kaum noch besonders erwähnt zu werden; reducirt man die daraus abgespaltene salpetrige Säure im Augenblick des Freiwerdens durch Zinnchlorür und Salzsäure, so ist als drittes Spaltungsproduct des Phenylallenyläthoximnitrits Aethoxylamin in Form seines Chlorhydrats nachzuweisen.

Phenylallenyläthoximchlorid, $C_6H_5.CH:CH.C(:NOC_2H_5)Cl$.

Dieser Körper bildet sich genau ebenso wie das von Tiemann und Krüger[1]) untersuchte Benzenyläthoximchlorid. Er wird erhalten, wenn man zu dem in überschüssiger Salzsäure gelösten Aethyläther des Phenylallenylamidoxims bei gewöhnlicher Temperatur Natriumnitrit bringt. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_6H_5.CH:CH.C(:NOC_2H_5)(NH_2), HCl + NaNO_2 + HCl = C_6H_5.CH:CH.C(:N.O_2H_5)Cl + NaCl + 2H_2O + N_2.$$

Unter allmählicher Entwickelung von Stickstoffbläschen findet die Abscheidung eines schwach gelb gefärbten Oeles statt. Nach Beendigung der Reaction zieht man mit Aether aus und treibt nach dem Verdunsten desselben das zurückbleibende Oel mit Wasserdämpfen über, was ziemlich langsam geschieht. Das Phenylallenyläthoximchlorid wird von Säuren und Basen bei kurzem Erwärmen nicht angegriffen. Es löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Chloroform, wird schwer von Ligroïn, noch schwerer von Schwefelkohlenstoff und fast nicht von Wasser aufgenommen. Es erstarrt nicht in einer Kältemischung, sein Dampf hat einen ganz eigenthümlichen, an bittere Mandeln erinnernden Geruch. Da die obige Verbindung schwierig vollständig zu reinigen ist, habe ich sie nicht als solche analysirt, sondern durch Umwandlung in das nachstehende Dibromid charakterisirt.

Phenyldibrompropenyläthoximchlorid, $C_6H_5.CHBr.CHBr.C(:NOC_2H_5)Cl$.

Diese Verbindung wird aus der vorstehend beschriebenen erhalten, wenn man die erstere mit einem geringen Ueberschuss von Brom erwärmt.

Das Reactionsproduct erstarrt, nachdem man das überschüssige Brom verjagt hat. Der Körper wird durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser von anhaftendem Brom befreit. Dabei scheidet er sich als bald erstarrendes Oel aus. Er löst sich leicht auch in Aether, Benzol und Chloroform, schwerer in Ligroïn und nicht in Wasser.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 32.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch		
C_{11}	132	35.78	35.96	—	—
H_{12}	12	3.25	3.44	—	—
Br_2	159.4	43.21	—	43.47	—
Cl	35.5	9.62	—	9.62	—
N	14	3.80	—	—	4.01
O	16	4.34	—	—	—
	368.9	100.00			

Phenylallenylphenyluramidoximäthyläther,
$C_6H_5.CH:CH.C(:NOC_2H_5)(.NH.CO.NHC_6H_5)$,

wird durch Zusammenbringen äquivalenter Mengen von Phenylallenylamidoximäthyläther und Carbanil erhalten. Man reinigt die Verbindung durch Umkrystallisiren aus viel Alkohol, dem man siedendes Wasser bis zur beginnenden Trübung hinzusetzt. Die Verbindung krystallisirt in weissen, bei 155—156° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer in Ligroïn, nicht in kaltem, wenig in heissem Wasser, nicht in Alkalilauge und kaum in Salzsäure.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{18}	216	69.90	69.96	—
H_{19}	19	6.15	6.53	—
N_3	42	13.59	—	13.42
O_2	32	10.36	—	—
	309	100.00		

Phenylallenylphenyluramidoxim,
$C_6H_5.CH:CH.C(:NOH)(.NH.CONHC_6H_5)$,

bildet sich, wenn man äquivalente Mengen von Phenylallenylamidoxim und Carbanil zusammen erwärmt. Die Substanz lässt sich am besten durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigen. Sie bildet weisse, bei 158—159° schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Chloroform, noch schwerer in Ligroïn, wenig in heissem und nicht in kaltem Wasser. Sie verhält sich Säuren und merkwürdiger Weise auch Basen gegenüber sehr indifferent, wird sehr schwer von Salzsäure und kaum von Alkalilauge aufgenommen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{16}	192	68.32	68.28	—
H_{15}	15	5.34	5.80	—
N_3	42	14.95	—	14.83
O_2	32	11.39	—	—
	281	100.00		

Phenylallenyluramidoxim, $C_6H_5.CH:CH.C(:NOH)(.NH.CO.NH_2)$,

wird erhalten, wenn man auf die Lösung von 1 Theil Phenylallenylamidoximchlorhydrat in 100 Theilen Wasser die äquimolekulare Menge des gleichfalls in Wasser gelösten Kaliumcyanats einwirken lässt. Die Flüssigkeit trübt sich alsbald milchig, und beim Umrühren fällt der neue Körper in seidenglänzenden Nadeln sogleich analysenrein aus. Er schmilzt bei 158—159°, löst sich schwer in kaltem, leichter in heissem Wasser, leicht in Alkohol und Aether, schwerer in Benzol und Chloroform, und noch schwerer in Ligroïn. Mit Säuren bildet er Salze und auch in Alkalien ist er zunächst unverändert löslich. Durch einen Ueberschuss concentrirter Säuren und Alkalien werden daraus bereits bei gewöhnlicher Temperatur, durch verdünnte Säuren und Alkalien beim Erhitzen die Elemente der Cyansäure unter Rückbildung des Amidoxims wieder abgespalten. Fehling'sche Lösung giebt daher mit der Substanz die charakteristische Amidoximreaction, wenn man die Flüssigkeit einige Zeit erhitzt.

Aus genügend concentrirten Lösungen des beschriebenen Uramidoxims in Salzsäure scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid eine krystallinische Doppelverbindung aus.

Der Aethyläther des Phenylallenylamidoxims giebt bei gleicher Behandlung kein Uramidoxim, sondern wird aus der Lösung seines salzsauren Salzes durch Kaliumcyanat sofort unverändert gefällt [1]).

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	58.54	58.48	—
H_{11}	11	5.31	5.42	—
N_3	42	20.49	—	20.16
O_2	32	15.66	—	—
	205	100.00		

Das Platindoppelsalz ergab an Platin:

	Berechnet für $(C_{10}H_{11}N_3O_2, HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	23.9	24.1 pCt.

Phenylallenylamidoximkohlensäureäthyläther, $C_6H_5.CH:CH.C(:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2)$,

gewinnt man, indem man unter Umschwenken zu der Auflösung von 2 Mol. Phenylallenylamidoxim in Benzol 1 Mol. Chlorkohlensäureäthyläther tropfen lässt. Es scheidet sich dabei das Chlorhydrat des Amidoxims aus, während der neue Körper in Lösung bleibt. Er wird

---

[1]) Siehe bezüglich des voraussichtlichen Grundes dieser Erscheinung die vorstehende Mittheilung von Ferd. Tiemann.

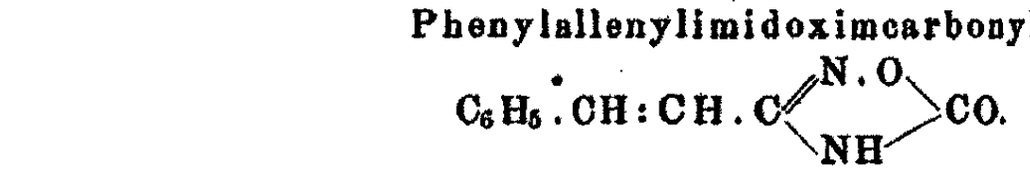
durch Verdunsten des Benzols in Krystallen erhalten, löst sich in Alkohol, Aether, Chlorform und Benzol, weniger leicht in Ligroïn und nicht in Wasser. Der Schmelzpunkt liegt bei 101°.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{12}	144	61.54		61.26	—
H_{14}	14	5.98		6.21	—
N_2	28	11.97		—	11.94
O_3	48	20.51		—	—
	234	100.00			

Die beschriebene Substanz ist sehr leicht veränderlich; sie geht beim Erwärmen mit Alkalilauge in Lösung und in das hierunter beschriebene Phenylallenylimidoximcarbonyl über.

Phenylallenylimidoximcarbonyl,

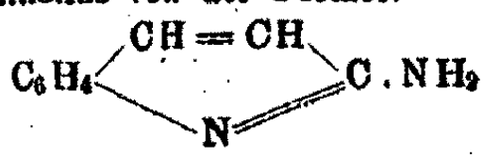


Dasselbe entsteht auch unter Abspaltung von Alkohol, wenn man den Phenylallenylamidoximkohlensäureäthyläther über seinen Schmelzpunkt erhitzt und wird daher direct erhalten, wenn man das Phenylallenylamidoxim mit der entsprechenden Menge Chlorkohlensäureäthyläther übergiesst und erhitzt. Es tritt dabei eine heftige Reaction ein. Nach Beendigung derselben zieht man das Reactionsproduct behufs Entfernung des gebildeten salzsauren Amidoxims mit heissem Wasser aus, fügt Salzsäure im Ueberschuss hinzu und filtrirt. Die auf dem Filter zurückbleibende Substanz wird in Natronlauge gelöst, aus dieser Lösung mit Essigsäure gefällt und wiederholt aus siedendem Alkohol unter Zusatz von etwas Wasser umkrystallisirt. Phenylallenylimidoximcarbonyl krystallisirt in feinen, bei 199—200° schmelzenden Nadeln, löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwieriger in Ligroïn. Der Körper besitzt saure Eigenschaften; seine wässerige Lösung reagirt deutlich sauer, er bildet mit Basen salzartige Verbindungen. In einer Auflösung der Substanz in heissem Wasser, der man eine kleine Menge Ammoniak hinzugesetzt hat, erzeugt Silbernitrat einen weissen, Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{10}	120	63.83		63.69	—
H_8	8	4.26		4.67	—
N_2	28	14.89		—	14.62
O_2	32	17.02		—	—
	188	100.00			

Von vornherein erschien die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass das Phenylallenylamidoxim bei Einwirkung wasserentziehender Agentien unter Wasserabspaltung eine innere Condensation unter Bildung eines Amidochinolins von der Formel:



erleide.

Meine auf Herbeiführung dieser Umwandlung abzielenden Versuche sind indessen sämmtlich resultatlos verlaufen.

---

440. Heinrich Müller: Ueber einige im Ammoniakrest substituirte Amidoxime [1]).

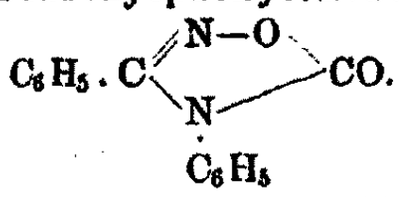
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCL.]

(Eingegangen am 1. October.)

In einer früheren Mittheilung [2]) habe ich gezeigt, dass Thiobenzanilid unter der Einwirkung von Hydroxylamin in Benzenylanilidoxim $C_6H_5 . C:(NOH)(.NHC_6H_5)$ übergeht. Ich habe ebendaselbst das Benzoylbenzenylanilidoxim $C_6H_5C(:NOCOC_6H_5)(.NHC_6H_5)$, das Benzenylphenylimidoximcarbonyl $C_6H_5.C$, das Benzenyluranilidoxim $C_6H_5C(:NOH)(.NC_6H_5 . CO . NH_2)$ und den Benzenylanilidoximäthyläther $C_6H_5C(:NOC_2H_5)(.NHC_6H_5)$ beschrieben. Ich habe die Untersuchung des Benzenylanilidoxims fortgesetzt und aus Thioamiden noch andere im Ammoniakrest substituirte Amidoxime dargestellt. Ich theile im Folgenden die bei dieser Arbeit erhaltenen Resultate mit:

Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylanilidoxim.

Bildung von Benzenylphenylimidoximcarbonyl,



Bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylamidoxim entsteht Carbonyldibenzenylamidoxim:

$$C_6H_5 . C(.NH_2)(:NO . CO . ON:)(H_2N.)C . C_6H_5,$$

---

[1]) Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

[2]) Diese Berichte XIX, 1669.

welches durch Erwärmen mit Alkalilauge in Benzenylimidoximcarbonyl $C_6H_5C\begin{<}\begin{matrix}NO\\NH\end{matrix}\begin{>}CO$ und Benzenylamidoxim gespalten wird [1]). Bei der Einwirkung von Carbonylchlorid auf Benzenylanilidoxim gelingt es nicht, eine der zuerst erwähnten Substanz analog zusammengesetzte Verbindung zu fassen; es bildet sich dabei alsbald das von mir aus Chlorkohlensäureäthyläther und Benzenylanilidoxim dargestellte, früher beschriebene [2]) Benzenylphenylimidoximcarbonyl.

Das Benzenylanilidoxim wurde in Benzollösung so lange mit einer Auflösung von Phosgengas in Benzol versetzt, bis kein weiterer Niederschlag entstand. Der weisse, aus der Lösung sich abscheidende Niederschlag, welcher aus salzsaurem Benzenylanilidoxim bestand, wurde auf einem Filter gesammelt und die Benzollösung auf mässig erwärmtem Wasserbade verdunstet.

Aus der Benzollösung schieden sich lange, weisse Nadeln ab, welche den Schmelzpunkt 166—167° zeigten und auch an dem chemischen Verhalten als Benzenylphenylimidoximcarbonyl erkannt wurden. Dieser Befund wird durch die nachstehende Elementaranalyse ebenfalls bestätigt.

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	70.58	70.61	—
H_{10}	10	4.20	4.53	—
N_2	28	11.76	—	11.829
O_2	32	13.46	—	—
	238	100.00		

Chloralbenzenylanilidoxim,
$C_6H_5 . C(:NOH)(.NHC_6H_5), CCl_3COH.$

Wie das Benzenylamidoxim [3]), so verbindet sich auch das Benzenylanilidoxim schon in der Kälte mit Chloral zu einer losen Doppelverbindung. Man bringt auf einem Uhrglase zu Benzenylanilidoxim Chloral, bis dasselbe sich vollkommen gelöst hat. Alsdann überschichtet man die zähflüssige Masse mit Wasser, wodurch man überschüssiges Chloral in Chloralhydrat verwandelt und in Lösung bringt. Es scheidet sich dabei ein flockiger Körper ab, welcher, da er sich aus keinem der bekannten Lösungsmittel umkrystallisiren liess, zuerst mit ganz verdünnter Salzsäure und dann recht häufig mit Wasser ausgewaschen und zur Analyse gebracht wurde.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2470.
[2]) Diese Berichte XIX, 1670.
[3]) Diese Berichte XIX, 1489.

Das Chloralbenzenylanilidoxim schmilzt bei 128—130°, es ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, wird aber aus keinem dieser Lösungsmittel durch Ligroïn wieder abgeschieden.

Sowohl durch Kochen mit Wasser als auch durch starke Säuren wird die Doppelverbindung in ihre Bestandtheile zerlegt, was sich durch Auftreten des Chloralgeruches kundgiebt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{15}	180	50.07	50.27	—	—
H_{13}	13	3.62	4.17	—	—
N_2	28	7.79	—	8.07	—
Cl_3	106.5	29.62	—	—	30.10
O_2	32	8.90	—	—	—
	359.5	100.00			

Das Benzenylanilidoxim ist nicht wie das Benzenylamidoxim im Stande, Azoxime zu bilden; es reagirt überhaupt erheblich träger als das Benzenylamidoxim.

Um zu einem anderen im Ammoniakrest substituirten Amidoxim zu gelangen, habe ich Aethylamin auf Benzoylchlorid einwirken lassen. Ich beabsichtigte das so entstandene Benzäthylamid mit Phosphorpentasulfid zu behandeln und auf den entstehenden Schwefelkörper, wie ich das auf das Thiobenzanilid gethan habe [1]), Hydroxylamin einwirken zu lassen. Alle in dieser Richtung unternommenen Versuche scheiterten jedoch an der Unbeständigkeit des Thiobenzäthylamids.

Ich theile im Folgenden die Versuche mit, welche ich nach dieser Richtung angestellt habe.

Benzäthylamid, $C_6H_5CONHC_2H_5$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung bereitet man sich zunächst eine ätherische Lösung von Aethylamin, indem man dieses in flüssigem Zustande bei niederer Temperatur mit absolutem Aether mischt.

Aus einem Tropftrichter liess ich alsdann zu der ätherischen Lösung die äquivalente Menge Benzoylchlorid allmählich fliessen, wobei sich das Gemisch ziemlich bedeutend erwärmte und salzsaures Aethylamin ausgeschieden wurde. Dasselbe wurde abfiltrirt, der Aether zur Zerstörung von etwa überschüssigem Benzoylchlorid mit Wasser und Natronlauge geschüttelt und darauf verdunstet.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1669.

Aus der ätherischen Lösung krystallisirt das Benzäthylamid in grossen Krystallen von angenehmem Geruch, welche bei 69—70° schmelzen.

Das Benzäthylamid ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol; schwer löslich in Ligroïn.

Es ist unlöslich in Natronlauge, wird aber von Salzsäure ziemlich leicht aufgenommen und beim Neutralisiren wieder abgeschieden.

Die Analysen ergaben längere Zeit zu niedrige Werthe für den Kohlenstoff und erst nach häufigem Umkrystallisiren wurden nachfolgende Zahlen erhalten:

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_9	108	72.49	70.62	72.42	—
H_{11}	11	7.38	7.87	7.58	—
N	14	9.39	—	—	9.54
O	16	10.74	—	—	—
	149	100.00			

Durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benzäthylamid war bislang kein wohl charakterisirtes Thiobenzäthylamid zu erhalten. Das Reactionsproduct bildet stets ein zähflüssiges, rothbraunes Oel. Die Versuche, dieses mit Hydroxylamin direct zu Benzenyläthylamidoxim umzusetzen, sind ebenfalls fehlgeschlagen. Wohl trat dabei reichlich Schwefelwasserstoffentwickelung auf, allein ein zweites Product der Reaction war im krystallisirten Zustande nicht zu fassen.

Ebenso leicht wie das Benzenylanilidoxim und auf analogem Wege lassen sich dagegen die Benzenyltoluidoxime gewinnen. Man geht dabei von den Benztoluididen aus.

p-Benztoluidid, $C_6H_5CO\overset{(1)}{N}HC_6H_4\overset{(4)}{C}H_3$

bildet sich, wenn man *p*-Toluidin in Benzol löst und die äquimolekulare Menge Benzoylchlorid in die Lösung eintropfen lässt. Es trat eine stürmische Reaction ein, nach deren Beendigung der Inhalt des Gefässes, in welchem man die Operation vornimmt, fest wird. Das Reactionsproduct wird nach einander mit Wasser und Natronlauge behandelt und das Ungelöste aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Benztoluidid krystallisirt in Blättchen, welche bei 157—158° schmelzen; es ist bereits früher [1]) dargestellt und unter dem Namen Benztoluid beschrieben.

---

[1]) Zeitschr. für Chem. 1865, 440.
Diese Berichte VIII, 875.

Die Reinheit des von mir benutzten Benz-*p*-toluidides habe ich durch die nachstehende Elementaranalyse controlirt:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	79.64	79.68	—
H_{13}	13	6.16	6.69	—
N	14	6.63	—	6.75
O	16	7.57	—	—
	211	100.00		

Thiobenz-*p*-toluidid, $C_6H_5CS\overset{(1)}{N}HC_6H_4\overset{(4)}{C}H_3$.

Das Thiobenz-*p*-toluidid ist früher[1]) durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die Benzollösung des Chlorides von Benzoyltoluid, welches man durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzoyltoluid erhalten hat, dargestellt worden. Ausserdem haben Bernthsen und Trompetter[2]) diesen Körper durch Erhitzen von Benzenyltolylamidin mit Schwefelkohlenstoff erhalten.

Derselbe lässt sich weit leichter durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf Benz-*p*-toluidid darstellen.

Aequivalente Mengen beider Körper wurden in einer Reibschale zu einem homogenen Gemisch zusammengerieben. Dasselbe wird auf dem Wasserbade bis zur eintretenden Reaction gelinde erhitzt; es bildet sich eine braunschwarze Schmelze, welche beim Erkalten zu einer glänzenden Masse von muschligem Bruch erstarrt.

Die Masse wird in Alkohol aufgenommen, die Lösung alkalisch gemacht und in Wasser gegossen, aus welchem das Thiobenztoluidid beim Ansäuern mit Salzsäure ausfällt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, gelben, bei 128—129° schmelzenden Nadeln. Es ist unlöslich in Wasser, wird aber von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn leicht aufgenommen.

Gegen Salzsäure verhält sich das Thiobenztoluidid ziemlich indifferent, während es sich in Natronlauge leicht löst und aus alkalischen Lösungen durch Säuren gefällt wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{14}	168	74.00	73.98	—	—
H_{13}	13	5.73	6.16	—	—
N	14	6.17	—	6.21	—
S	32	14.10	—	—	14.65
	227	100.00			

[1]) Diese Berichte X, 2134.
[2]) Diese Berichte IX, 1759.

Benzenyl-*p*-toluidoxim, $C_6H_5C(:NOH)(.\overset{(4)}{N}HC_6H_4\overset{(1)}{C}H_3)$.

Thiobenztoluidid wurde mit etwa dem dreifachen der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins und der äquivalenten Menge krystallisirter Soda in verdünnt alkoholischer Lösung in einem Kolben zusammengebracht und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa 2 Tage lang erhitzt, bis keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr nachweisbar war. Darauf wurde die Flüssigkeit in einer Schale zur Trockne verdampft, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und das Benzenyl-*p*-toluidoxim aus der Lösung durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat gefällt. Der entstandene Niederschlag wird filtrirt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Die Ausbeute an Benzenyltoluidoxim ist eine ziemlich geringe, ich habe vergeblich versucht, sie zu steigern, indem ich überschüssiges Hydroxylamin bei 80—90° in verschlossenen Selterwasserflaschen auf Thiobenz-*p*-toluidid wirken liess. Will man unter den zuletzt angegebenen Bedingungen arbeiten, so muss man Bleioxyd zur Bindung des abgespaltenen Schwefelwasserstoffs hinzufügen.

Das Benzenyltoluidoxim krystallisirt in langen, weissen Nadeln, welche bei 176° schmelzen. In heissem Wasser ist es ziemlich schwer löslich, leicht löslich dagegen in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Es löst sich mit grosser Leichtigkeit in Säuren wie in Basen und wird beim Neutralisiren der einen oder anderen Lösung wieder abgeschieden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{14}	168	74.34	73.81	74.31	—
H_{14}	14	6.19	6.71	6.51	—
N_2	28	12.39	—	—	12.411
O	16	7.08	—	—	—
	226	100.00			

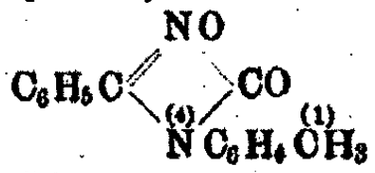
Das durch Eindampfen der salzsauren Lösung erhaltene Chlorhydrat des Benzenyl-*p*-toluidoxims lässt sich leicht durch Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen dieser Lösung mit Aether reinigen.

Das salzsaure Benzenyl-*p*-toluidoxim fällt in schönen, weissen Nadeln und zeichnet sich durch Schwerlöslichkeit in Wasser aus.

Chlorbestimmung in chlorwasserstoffsaurem Benzenyl-*p*-toluidoxim:

Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O, HCl$		Gefunden
Cl	13.52	13.73 pCt.

Benzenyl-*p*-toluylimidoximcarbonyl,



Zur Darstellung dieses Körpers löst man Benzenyltoluidoxim in einem Erlenmeyer'schen Kolben in Chloroform und lässt durch einen Tropftrichter die äquivalente Menge Chlorkohlensäureäthyläther, den man am zweckmässigsten ebenfalls mit Chloroform verdünnt hat, langsam hinzufliessen. Bei längerem Stehen oder schneller beim Erwärmen der Lösung scheidet sich in beträchtlicher Menge salzsaures Benzenyl-*p*-toluidoxim aus, welches abfiltrirt wird. Man lässt darauf die Chloroformlösung in einer Schale verdunsten und nimmt den Rückstand mit Alkohol auf. Auf Zusatz von Wasser fällt das Benzenyl-*p*-toluylimidoximcarbonyl krystallinisch aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln erhalten, welche bei 163° schmelzen.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, wird aber von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn aufgenommen. Sie verhält sich chemisch sehr indifferent und wird weder von Säuren noch von Alkalilauge gelöst.

Es ist bemerkenswerth, dass auch in diesem Falle alsbald das Benzenyl-*p*-toluylimidoximcarbonyl entsteht und als Zwischenproduct nicht Benzenyl-*p*-toluidoximkohlensäureäthyläther,

$$C_6H_5C(:NOCO_2C_2H_5)(.\overset{(4)}{N}HC_6H_4.\overset{(1)}{C}H_3),$$

zu isoliren ist. Den genau analogen Verlauf der Reaction habe ich früher[1]) bei der Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf Benzenylanilidoxim beobachtet.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	71.43	71.14	—
H_{12}	12	4.76	5.36	—
N_2	28	11.11	—	11.119
O_2	32	12.70	—	—
	252	100.00		

Das Benzenyl-*p*-toluidoxim reagirt im Allgemeinen weit träger als das Benzenylanilidoxim, die den beschriebenen Derivaten des letzteren analog zusammengesetzten Abkömmlinge des Benzenyl-*p*-toluidoxims waren entweder nicht glatt zu erhalten oder zeigten so wenig ansprechende Eigenschaften, dass ich auf die weitere Untersuchung derselben Verzicht geleistet habe.

[1]) Diese Berichte XIX, 1671.

Sehr reactionsfähige Anilidoxime sind aus den Thioamiden der aliphatischen Säuren, besonders denen der niederen Kohlenstoffreihen, zu gewinnen.

Bildung von Aethenylanilidoxim aus Thioacetanilid.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Thioacetanilid wurde nach den Angaben von A. W. Hofmann[1]) durch Zusammenschmelzen von Acetanilid mit Schwefelphosphor dargestellt.

Die erkaltete Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen, woraus das Thioacetanilid in langen, gelblich gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkt 75° krystallisirt.

Aethenylanilidoxim, $CH_3C(:NOH)(.NHC_6H_5)$.

Thioacetanilid wurde in alkoholischer Lösung mit der äquimolecularen Menge salzsauren Hyodroxylamins und der berechneten Menge krystallisirter Soda in einem Kolben zusammengebracht und die aufschäumende, viel Schwefelwasserstoff entwickelnde Lösung am Rückflusskühler auf dem Wasserbade so lange erhitzt, bis die Schwefelwasserstoffentwicklung vollständig aufgehört hatte. Die Reaction ist etwa nach vierstündigem Erhitzen beendigt. Alsdann giesst man den Inhalt des Kolbens in eine Porzellanschale und verdampft die Lösung fast bis zur Trockne.

Man nimmt den Rückstand in verdünnter Salzsäure auf und fällt durch Neutralisiren mit Natriumcarbonat das Aethenylanilidoxim in braungelben Blättchen, welche sich durch Aufnehmen in Benzol und Ausfällen aus dieser Lösung mit Ligroïn bequem reinigen lassen.

Man erhält das Aethenylanilidoxim so in atlasglänzenden, weissen Blättchen, die bei 120—121° schmelzen.

Das von mir dargestellte Aethenylanilidoxim ist identisch mit dem von E. Nordmann[2]) beschriebenen, welcher dasselbe durch Einwirkung von Anilin auf das von ihm bereitete Aethenylamidoxim erhalten hat. Der von mir eingeschlagene Weg führt indessen rascher zum Ziele.

Das Aethenylanilidoxim zeigt, wie bereits Nordmann beobachtet hat, eine eigenthümliche Reaction mit Eisenchlorid. Setzt man zu der alkoholischen Lösung von Aethenylanilidoxim einen Tropfen Eisenchloridlösung, so beobachtet man eine tief violette Farbenreaction, welche bei Zusatz von mehr Eisenchlorid in olivengrün, und beim Erhitzen in roth übergeht. Man kann mit Hülfe dieser Reaction Spuren von Aethenylanilidoxim erkennen.

---

[1]) Diese Berichte XI, 339.

[2]) Diese Berichte XVII, 2746.

Das Aethenylanilidoxim wird leicht von Salzsäure und von Alkalilauge aufgenommen und durch genaues Neutralisiren der einen oder anderen Lösung wieder abgeschieden.

Es ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwerer löslich in Wasser und nahezu unlöslich in Ligroïn.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	64.00	63.80	—
H_{10}	10	6.67	6.91	—
N_2	28	18.66	—	18.80
O	16	10.67	—	—
	150	100.00		

Das salzsaure Aethenylanilidoxim stellt man am bequemsten dar, indem man reines Aethenylanilidoxim in Salzsäure löst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft, den Rückstand in absolutem Alkohol aufnimmt und das salzsaure Salz durch Zusatz von absolutem Aether fällt. Das so gewonnene salzsaure Aethenylanilidoxim krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Aethenylanilidoxim:

Ber. für $C_8H_{10}N_2O, HCl$		Gefunden
Cl	20.01	19.82 pCt.

Wenn man eine möglichst concentrirte Lösung des salzsauren Aethenylanilidoxims mit Platinchloridlösung versetzt, so krystallisirt nach kurzer Zeit das Platindoppelsalz des Aethenylanilidoxims aus der Lösung in feinen, gelben Nadeln. Die Krystalle wurden auf einem Filter gesammelt, sehr vorsichtig mit einem Gemisch von Alkohol und Aether ausgewaschen und zur Analyse gebracht.

Platinbestimmung im Platindoppelsalz des Aethenylanilidoxims:

Berechnet für $(C_8H_{10}N_2O, HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	27.77	27.49 pCt.

Benzoyläthenylanilidoxim, $CH_3C(:NOCOC_6H_5)(.NHC_6H_5)$.

Versetzt man Aethenylanilidoxim mit der äquimolekularen Menge Benzoylchlorid, so erhält man eine homogene Flüssigkeit. Nach kurzer Zeit tritt schon in der Kälte eine Reaction ein, welche unter gelindem Erwärmen zu Ende geführt wird. Der Inhalt der Schale wird schliesslich fest. Man übergiesst denselben alsdann mit Wasser und Natronlauge, um überschüssiges Benzoylchlorid in Benzoësäure überzuführen und in Lösung zu bringen. Nach mehreren Stunden filtrirt man die überstehende Flüssigkeit ab und nimmt das Reactions-

product in Alkohol auf. Durch Zusatz von Wasser wird das Benzoyläthenylanilidoxim aus der alkoholischen Lösung gefällt und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Man erhält den Körper in weissen Nadeln, welche bei 110° schmelzen.

Das Benzoyläthenylanilidoxim ist löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich dagegen in Wasser und Ligroïn.

Es zeigt gegen Säuren und Alkalien ein durchaus indifferentes Verhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	70.87	70.89	—
H_{14}	14	5.51	5.90	—
N_1	28	11.02	—	10.90
O_2	32	12.60	—	—
	254	100.00		

Bildung von Methenylanilidoxim aus Thioformanilid.

Das Thioformanilid wurd nach A. W. Hofmann's Vorschrift[1]) aus dem Formanilid durch Zusammenschmelzen mit Schwefelphosphor dargestellt. Das gebildete Thioformanilid wurde der Schmelze durch Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt. Den entstandenen Niederschlag krystallisirt man aus heissem Wasser um und erhält so das Thioformanilid in weissen, bei 137° schmelzenden Nadeln.

Methenylanilidoxim, $HC(:NOH)(.NHC_6H_5)$.

Man versetzt Thioformanilid in alkoholischer Lösung mit der äquimolekularen Menge salzsauren Hydroxylamins, fügt die entsprechende Menge krystallisirter Soda hinzu, und erhitzt das Gemisch am Rückflusskühler auf dem Wasserbade etwa 3 Stunden, bis jede Schwefelwasserstoffentwicklung aufgehört hat. Die Lösung wird in einer Schale zur Trockne verdampft und der Rückstand in Salzsäure aufgenommen. Natriumcarbonat fällt aus dieser Lösung das Methenylanilidoxim in glänzenden, weissen Schuppen.

Die Verbindung wird aus der Auflösung in Benzol durch Ligroïn in Form glänzender, weisser Nadeln gefällt und schmilzt im reinen Zustande bei 116°.

Das Methenylanilidoxim löst sich ziemlich leicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, ist aber nahezu unlöslich in Ligroïn.

---

[1]) Diese Berichte XI, 338.

Von Säuren wie von Alkalien wird es leicht aufgenommen und beim Neutralisiren der einen oder anderen Lösung wieder ausgeschieden.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_7	84	61.77	61.81	—
H_8	8	5.88	6.09	—
N_2	28	20.59	—	20.68
O	16	11.75	—	—
	136	100.00		

Das Methenylanilidoxim liefert zumal mit Säuren wohlcharakterisirte Salze.

Das salzsaure Salz wird dargestellt, indem man Methenylanilidoxim mit Salzsäure übergiesst und die erhaltene Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft. Der in Nadeln krystallisirte Rückstand wurde durch Waschen mit absolutem Aether im reinen Zustande erhalten.

Chlorbestimmung in chlorwasserstoffsaurem Methenylanilidoxim.

Ber. für $C_7H_8N_2O,HCl$		Gefunden
Cl	20.63	20.26 pCt.

Das Platindoppelsalz des Methenylanilidoxims entsteht, wenn man eine concentrirte Lösung des salzsauren Salzes mit Platinchlorid versetzt. Es krystallisirt in feinen, gelben Nadeln, die durch Auswaschen mit absolutem Alkohol gereinigt wurden.

Platinbestimmung im Platindoppelsalz des Methenylanilidoxims:

Ber. für $(C_7H_8N_2O,HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	28.90	28.52 pCt.

Benzoylmethenylanilidoxim, $HC(:NOCOC_6H_5)(:NHC_6H_5)$.

Bringt man zu Methenylanilidoxim in einer Reibschale die berechnete Menge Benzoylchlorid, so tritt schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaction ein, die Masse erwärmt sich und wird unter Abspaltung von Salzsäure fest. Das Reactionsproduct wird, um überschüssiges Benzoylchlorid in Benzoësäure zu verwandeln und dieselbe in Lösung zu bringen, mit wässeriger Natronlauge übergossen und längere Zeit sich selbst überlassen.

Man filtrirt darauf und krystallisirt das Ungelöste mehrere Male aus verdünntem Alkohol um.

Das Benzoylmethenylanilidoxim wird so in weissen, bei 144—145° schmelzenden Nadeln gewonnen.

Von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol wird der neue Körper ziemlich leicht aufgenommen, dagegen kaum von Wasser und Ligroïn.

Das Benzoylmethenylanilidoxim ist wenig löslich in Salzsäure und unlöslich in Natronlauge.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	70.00	70.01	—
H_{12}	12	5.00	5.34	—
N_2	28	13.33	—	13.60
O_2	32	11.67	—	—
	240	100.00		

441. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Acetaldehyd und Acetessigester auf Benzenylamidoxim.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLI.]

(Eingegangen am 1. October.)

Die Amidoxime sind sehr reactionsfähige Verbindungen; ich habe daher nicht unterlassen zu prüfen, ob und welche Umsetzungen eintreten, wenn die Amidoxime in Wechselwirkung mit den ebenfalls leicht reagirenden Aldehyden, Ketonen und Ketonsäuren gebracht werden.

Aethylidenbenzylamidoxim, $C_6H_5C\begin{matrix}N.O\\ \diagup\quad\diagdown\\ NH\end{matrix}CH.CH_3$.

Wenn man äquimolekulare Mengen von Acetaldehyd und Benzenylamidoxim in wässeriger Lösung einige Zeit an einem warmem Orte stehen lässt, so scheidet sich aus der Lösung in reichlicher Menge und in analysenreinem Zustande eine in rhombischen Prismen krystallisirende Substanz ab, deren Schmelzpunkt bei 82° liegt.

Dieselbe löst sich nicht in kaltem, etwas in heissem Wasser und leicht in Alkohol, Aether, Aceton und Benzol.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	66.67	66.73	—
H_{10}	10	6.17	6.56	—
N_2	28	17.28	—	17.17
O	16	9.88	—	—
	162	100.00		

Aus den vorstehenden analytischen Zahlen ist ersichtlich, dass die neue Verbindung unter Austritt von Wasser aus 1 Molekül Acetaldehyd und 1 Molekül Benzenylamidoxim entstanden ist, wie dies die folgende Gleichung:

$$C_7H_8N_2O + C_2H_4O = C_9H_{10}N_2O + H_2O$$

veranschaulicht.

Die Substanz zeigt nur basische Eigenschaften; sie löst sich leicht in Säuren, zerfällt aber in die beiden Verbindungen, aus welchen sie entstanden ist, Acetaldehyd und Benzenylamidoxim, wenn man ihre sauren, wässerigen Lösungen erhitzt.

Ihr Chlorhydrat lässt sich krystallisirt erhalten, wenn man in die absolut-ätherische Lösung der obigen Base Salzsäuregas leitet.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

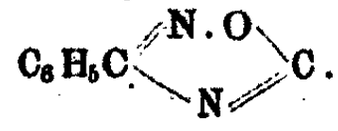
	Berechnet für $C_9H_{10}N_2O,HCl$	Gefunden
Cl	17.89	17.67 pCt.

Aus der Lösung der Base in concentrirter kalter Salzsäure fällt Platinchlorid ein orangefarbenes Doppelsalz, welches in Alkohol unverändert löslich ist, von Wasser aber in seine Bestandtheile zerlegt wird.

Platinbestimmung:

	Berechnet für $(C_9H_{10}N_2O,HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
Pt	26.46	26.78 pCt.

Da bei der Condensation von Benzenylamidoxim mit Acetaldehyd der saure Charakter des ersteren verloren geht, so muss an dem dabei erfolgenden Wasseraustritt die Oximidgruppe des Amidoxims betheiligt sein, d. h. ihr Wasserstoffatom abgeben. Das zur Wasserbildung erforderliche zweite Wasserstoffatom kann nur von der Amidgruppe des Amidoxims stammen. Aus dieser Ueberlegung ergiebt sich für den neuen Körper die oben mitgetheilte Constitutionsformel, weshalb ich ihn als Aethylidenbenzenylamidoxim bezeichnet habe. Ein Blick auf die obige Formel lehrt, dass das Aethylidenbenzenylamidoxim in naher Beziehung zu dem Benzenylazoximäthenyl-



äthenyl aufgefasst werden kann. Dass diese Auffassung zutrifft, folgt daraus, dass das Aethylidenbenzenylamidoxim unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln mit grösster Leichtigkeit in Benzenylazoximäthenyl übergeht.

Diese Umwandlung wird z. B. bewirkt, wenn man zu der Auflösung von 5 Molekülen Aethylidenbenzenylamidoxim in überschüssiger

verdünnter Schwefelsäure allmählich eine Auflösung von 2 Molekülen Kaliumpermanganat fügt. Das Benzenylazoximäthenyl scheidet sich dabei als farbloses, indifferentes Oel aus, welches bereits an seinem eigenartigen Geruch zu erkennen und durch Destillation im Dampfstrome leicht zu isoliren ist. Das ölförmig übergegangene Benzenylazoximäthenyl erstarrte in einer Kältemischung sofort zu Prismen, welche durch Bestimmung des bei 41° liegenden Schmelzpunktes und die hierunter angeführten analytischen Zahlen weiter charakterisirt wurden.

Elementaranalyse:

Berechnet für $C_9H_8N_2O$		Gefunden
C	67.50	67.69 pCt.
H	5.00	5.39 »

Das Aethylidenbenzenylamidoxim bildet sich auch, wenn man eine Auflösung von Benzenylamidoxim in Acetaldehyd kurze Zeit erhitzt und alsdann in Wasser giesst.

Es ist bislang nicht gelungen, eine glatte Umsetzung zwischen einem Keton und einem Amidoxim herbeizuführen.

Benzenylazoximacetäthenyl, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=N.O\\ -N=\end{matrix}C.CH_2.CO.CH_3$.

Ohne Schwierigkeit reagirt dagegen der Acetessigester mit dem Benzenylamidoxim. Wenn man ein Gemisch äquimolekularer Mengen beider Verbindungen vorsichtig erhitzt, so giebt sich das Eintreten einer Reaction zunächst durch Abspaltung von Alkohol zu erkennen. Nach kurzer Zeit ist auch die Bildung von Wasser nachweisbar. Die Flüssigkeit bräunt sich dabei; man setzt gleichwohl das Erhitzen fort und hält die Lösung in einem mit Luftkühlrohr versehenen Kolben etwa eine Stunde lang im gelinden Sieden. Alsdann treibt man durch die Flüssigkeit behufs Entfernung des unzersetzten Acetessigesters einen Dampfstrom, löst den Rückstand in Alkalilauge und filtrirt.

Uebersättigt man das Filtrat gelinde mit Salzsäure, so bleibt das unzersetzte Benzenylamidoxim in Lösung und es scheidet sich eine Substanz aus, welche durch Umkrystallisiren aus viel siedendem Wasser in schwach gelb gefärbten, kurzen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt 86° zu erhalten ist. Dieselbe wird von Alkohol, Aether, Benzol und Aceton leicht, von Wasser selbst in der Siedehitze nur wenig und ebenso von Ligroïn schwer aufgenommen. Sie löst sich leicht in Alkalien, nicht aber in Säuren und zeigt mithin nur saure und nicht alkalische Eigenschaften.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch
C_{11}	132	65.35	65.48	—
H_{10}	10	4.95	5.00	—
N_2	28	13.86	—	13.94
O_2	32	15.84	—	—
	202	100.00		

Nach den soeben mitgetheilten, bei der Einwirkung von Acetessigester auf Benzenylamidoxim gemachten Beobachtungen bildet sich die neue Verbindung aus den genannten beiden Verbindungen unter Abspaltung von Alkohol und Wasser; die vorstehenden analytischen Zahlen zeigen, dass der Vorgang durch die folgende Gleichung:

$$C_7H_8N_2O + C_6H_{10}O_3 = C_{11}H_{10}N_2O_2 + C_2H_6O + H_2O$$

zu veranschaulichen ist.

Wie sind nun die Atome im Molekül eines unter den angegebenen Bedingungen aus Acetessigester und Benzenylamidoxim entstandenen, nach der Formel $C_{11}H_{10}N_2O_2$ zusammengesetzten Condensationsproductes gruppirt anzunehmen?

Die neue Verbindung besitzt, wie schon bemerkt, deutlich ausgesprochene saure Eigenschaften, aber ihre salzartigen Verbindungen sind nicht sehr charakteristisch und ähnlich leicht zersetzlich wie die entsprechenden Metallverbindungen des Acetessigesters. Eine eigenartige Zersetzung tritt ein, wenn man alkalische Lösungen des neuen Körpers einige Zeit am Rückflusskühler erhitzt. Die Flüssigkeit trübt sich dabei, scheidet Benzenylazoximäthenyl ab und die Lösung enthält nunmehr Essigsäure.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{11}H_{16}N_2O_2 + H_2O = C_9H_8N_2O + C_2H_4O_2.$$

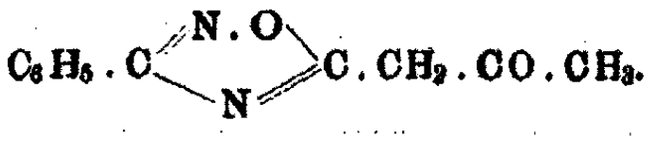
Die beiden Spaltungsproducte lassen sich leicht isoliren, das Benzenylazoximäthenyl, indem man es im Dampfstrom aus der alkalischen Lösung, die Essigsäure, indem man sie darnach aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung abdestillirt.

Das Benzenylazoximäthenyl wurde an seinem indifferenten Verhalten, dem bei 41° liegenden Schmelzpunkt und die nachstehenden analytischen Zahlen als solches erkannt.

	Ber. für $C_9H_8N_2O$	Gefunden
C	67.50	67.61 pCt.
H	5.00	5.37 »

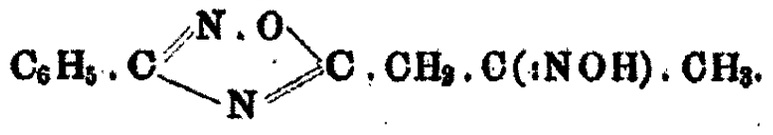
Aus der soeben erläuterten Zersetzung des obigen Condensationsproductes folgt, dass dasselbe ein acetylirtes Benzenylazoximäthenyl

ist, für welches sich unter Berücksichtigung seiner Bildungsweise die folgende Constitutionsformel ergiebt:



Wenn diese Formel der Wirklichlichkeit entspricht, so muss die Ketoncarbonylgruppe in der neuen Verbindung sowohl durch Hydroxylamin als auch durch Phenylhydrazin nachzuweisen sein. Das ist in der That der Fall.

Oximidoabkömmling des Benzenylazoximacetäthenyls,



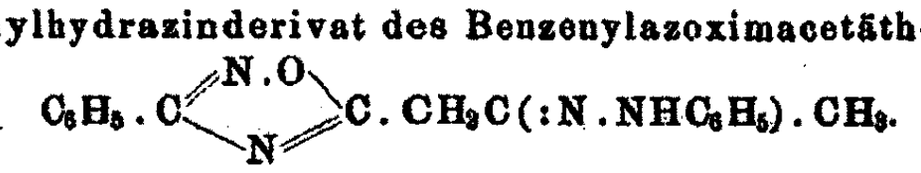
Diese Verbindung bildet sich, wenn man eine verdünnte alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Benzenylazoximacetäthenyl, salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat etwa 24 Stunden sich selbst überlässt.

Man vertreibt den Alkohol auf dem Wasserbade, schüttelt den wässerigen Rückstand mit Aether aus und krystallisirt die bei dem Verdampfen des Aethers zurückbleibende Substanz aus verdünntem Alkohol um. Die erhaltenen weissen Nadeln schmelzen bei 80°, sind löslich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser, dagegen nahezu unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroïn. Die Substanz hat die Eigenschaften einer schwachen Säure, reducirt wie andere Ketoxime Fehling'sche Lösung in der Wärme und spaltet beim Kochen mit verdünnten Säuren Hydroxylamin ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	60.83	60.95	—
H_{11}	11	5.07	5.45	—
N_3	42	19.35	—	19.49
O_2	32	14.75	—	—
	217	100.00		

Phenylhydrazinderivat des Benzenylazoximacetäthenyls,



Dasselbe bildet sich, wenn man Benzenylazoximacetäthenyl mit der äquivalenten Menge geschmolzenen Phenylhydrazins übergiesst. Die Krystalle verflüssigen sich unter Erwärmung und Wasserabspaltung.

Nach einiger Zeit erstarrt das Gemisch. Aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes wird das gebildete Phenylhydrazinderivat durch Wasser in feinen, gelblichen Nadeln vom Schmp. 126° gefällt. Die Verbindung löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und Aceton, wird dagegen von Wasser und Ligroïn nicht aufgenommen. Sie zeigt Säuren und Basen gegenüber bei gewöhnlicher Temperatur ein durchaus indifferentes Verhalten; beim Kochen spalten verdünnte Säuren daraus Phenylhydrazin ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{17}	204	69.86	69.54	—
H_{16}	16	5.48	5.59	—
N_4	56	19.18	—	19.24
O	16	5.48	—	—
	292	100.00		

Durch die vorstehenden Versuche dürfte die mitgetheilte Constitution des Benzenylazoximacetäthenyls sicher dargethan sein.

Es ist bemerkenswerth, dass die gewöhnlichen zusammengesetzten Aether, z. B. Essigsäureäthyläther, nicht, wie der Acetessigäther dies thut, auf Benzenylamidoxim unter Bildung von Azoximen reagiren. Beachtung verdient auch der Umstand, dass die Wasserstoffatome der Methylengruppe des Benzenylazoximacetäthenyls eine ähnliche Beweglichkeit wie die Wasserstoffatome der Methylengruppe des Acetessigesters zeigen. Ich gedenke, die Ersetzbarkeit dieser Wasserstoffatome noch etwas weiter zu verfolgen.

Bei den beschriebenen, bereits vor längerer Zeit angestellten Versuchen bin ich von Hrn. Dr. Paul Krüger unterstützt worden, dem ich für seine eifrige und umsichtige Mitwirkung auch an dieser Stelle meinen verbindlichen Dank sage.

442. Julius Weise: Ueber *p*-Nitrobenzenylamidoxim und *p*-Methyl-*o*-nitrobenzenylamidoxim [1]).

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLII.]

(Eingegangen am 1. October.)

Das *m*-Nitrobenzenylamidoxim ist im hiesigen Laboratorium vor einiger Zeit von M. Schöpff [2]) dargestellt worden. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann habe ich analoge Verbindungen mit der Nitrogruppe in der Ortho- und Parastellung untersucht und dabei folgende Resultate erhalten.

Zur Darstellung des *p*-Nitrobenzenylamidoxims ging ich vom *p*-Nitranilin aus und führte dieses nach den Angaben von Sandmeyer [3]) in *p*-Nitrobenzonitril über. Letzteres krystallisirt aus Wasser in schönen, perlmutterglänzenden, weissen Blättchen, die bei 146° schmelzen.

p-Nitrobenzenylamidoxim,

$$C_6H_4(^{(4)}.NO_2).C^{(1)}(:NOH)(.NH_2).$$

Diese Verbindung erhält man leicht und mit guter Ausbeute, wenn man *p*-Nitrobenzonitril mit äquivalenten Mengen von chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat, beide in Wasser gelöst, 4—5 Stunden bei ca. 90° in Verschlussflaschen digerirt. Beim Erkalten scheidet sich das Amidoxim in gelben Nadeln ab, welche durch mehrmaliges Auflösen in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und Ausfällen durch genaue Neutralisation mit Natriumcarbonat gereinigt werden.

Die Verbindung zeigt sämmtliche Amidoximreactionen sehr deutlich. Sie ist in Säuren und Alkalien leicht löslich, giebt mit Fehling'scher Lösung den charakteristischen schmutziggrünen Kupferniederschlag und mit salpetersaurem Silber auf Zusatz eines Tropfens Ammoniak bei gelindem Erwärmen einen schönen Silberspiegel. Durch Eisenchlorid tritt Rothfärbung ein.

Das *p*-Nitrobenzenylamidoxim löst sich sehr merklich in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser und in Alkohol, verhältnissmässig schwierig in Benzol, Aether und Chloroform. In Ligroïn ist es unlöslich. Es schmilzt bei 169° und lässt sich unzersetzt destilliren.

---

[1]) Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

[2]) Diese Berichte XVIII, 1063, 2472.

[3]) Diese Berichte XVIII, 1492.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_7	84	46.41	46.40	—
H_7	7	3.87	4.13	—
N_3	42	23.20	—	23.29
O_3	48	26.52	—	—
	181	100.00		

Das *p*-Nitrobenzenylamidoxim giebt, namentlich mit Säuren, sehr wohlcharakterisirte Salze.

Das chlorwasserstoffsaure Salz,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}(:NOH)(.NH_2).HCl,$$

erhielt ich durch Eindampfen einer Lösung des Amidoxims in Chlorwasserstoffsäure. Es wurde durch wiederholtes Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether gereinigt. Aus Wasser krystallisirt es in schönen, weissen, concentrisch gruppirten, hygroskopischen Nadeln.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren *p*-Nitrobenzenylamidoxim.

Ber. für $C_7H_7N_3O_3$, HCl		Gefunden
Cl	16.32	16.30 pCt.

Es schmilzt bei 185° unter Zersetzung. Mit Platinchlorid habe ich ein gut krystallisirendes Doppelsalz nicht erhalten.

Bei oben beschriebener Darstellung des *p*-Nitrobenzenylamidoxims bildet sich neben diesem — bei höherer Temperatur und längerer Digestion in wachsender Menge — *p*-Nitrobenzamid, $C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}ONH_2$, welches von dem Amidoxim leicht durch seine Schwerlöslichkeit in Chlorwasserstoffsäure zu trennen ist. Es krystallisirt aus Wasser in langen, gelben Nadeln und wurde sowohl durch seinen Schmelzpunkt, der bei 197° liegt, wie auch durch Analysen und Zersetzungsproducte als identisch mit *p*-Nitrobenzamid [1]) erkannt. Die Erklärung seiner Bildung durch Verseifung des Nitrils liegt auf der Hand.

p-Nitrobenzenylamidoximäthyläther,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}(:NOC_2H_5)(.NH_2).$$

Versetzt man *p*-Nitrobenzenylamidoxim mit der berechneten Menge Natriumalkoholat, so bildet sich das Natriumsalz des Amidoxims,

[1]) Ann. Chem. Pharm. 132, 143.

welches mit tiefrother Farbe in Lösung geht. Digerirt man diese Lösung mit der äquivalenten Menge Jodäthyl am Rückflusskühler, so nimmt die rothe Farbe bald an Intensität ab und geht schliesslich in Gelb über. Nach 2 Stunden filtrirt man vom ausgeschiedenen Jodnatrium ab und dampft das Filtrat ein. Der Aethyläther bleibt als braune, nach und nach erstarrende Masse zurück, die nicht leicht vollständig zu reinigen ist.

Durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffsäuregas in die ätherische Lösung des Körpers stellte ich das chlorwasserstoffsaure Salz dar, welches ich nach mehrmaligem Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen durch absoluten Aether schliesslich in weissem, krystallinischem Zustand erhielt.

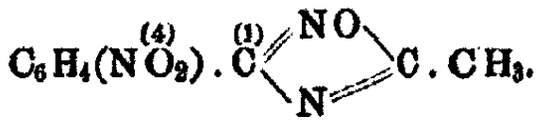
Um daraus die freie Base zu gewinnen, versetzte ich die wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit verdünnter Natronlauge bis zur Neutralisation. Die Flüssigkeit trübte sich und nach einigen Tagen hatte sich der Aethyläther in grossen, gelben, prismatischen Krystallen abgeschieden.

Er schmilzt bei 59—60°, ist in heissem Wasser etwas löslich, leicht in Alkohol und Aether, etwas schwer in Benzol, nur wenig in Ligroïn. Er zeigt nur basische Eigenschaften.

Die Analyse ergab:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	51.67	51.70	—
H_{11}	11	5.27	5.27	—
N_3	42	20.09	—	20.20
O_3	48	22.97	—	—
	209	100.00		

p-Nitrobenzenylazoximäthenyl,



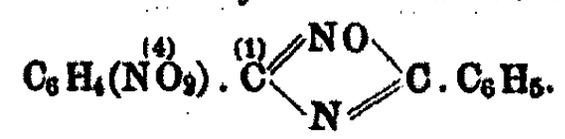
p-Nitrobenzenylamidoxim löst sich in Essigsäureanhydrid unter beträchtlicher Wärmeentwickelung auf. Das Reactionsproduct erstarrt bald zu einer weissen Krystallmasse. Da das entstandene *p*-Nitrobenzenylazoximäthenyl mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig, ist auf diese Weise ein bequemer Weg zur Reinigung gegeben. Die übergehende Substanz, welche sich in weissen, silberglänzenden Blättchen abschied, ist nach einmaligem Umkrystallisiren aus ganz verdünntem Alkohol in zur Analyse geeignetem Zustande erhalten worden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	52.68	52.61	—
H_7	7	3.41	3.72	—
N_3	42	20.49	—	20.50
O_3	48	23.42	—	—
	205	100,00		

Das *p*-Nitrobenzenylazoximäthenyl ist in Wasser, auch beim Erhitzen, sehr schwer, in Alkohol, Aether, Benzol leicht löslich. Säuren und Alkalien sind ohne Einwirkung. Es schmilzt bei 144°.

p-Nitrobenzenylazoximbenzenyl,



Diese Verbindung bildet sich, wenn man einen geringen Ueberschuss von Benzoylchlorid auf *p*-Nitrobenzenylamidoxim einwirken lässt. Zu diesem Zwecke rieb ich beide Substanzen in einem Porzellanschälchen gut zusammen und unterstützte die Reaction durch gelindes Erwärmen, bis die weissgewordene Masse zu schmelzen begann und die heftige Entwickelung von Chlorwasserstoffdämpfen aufgehört hatte. Beim Erkalten erhielt ich eine feste Masse, welche ich, um unzersetztes Benzoylchlorid zu entfernen, längere Zeit fein zerrieben unter Wasser stehen liess. Die gebildete Benzoësäure wurde durch Ammoniak in Lösung gebracht, der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das *p*-Nitrobenzenylazoximbenzenyl bildet kleine, weisse, filzige Nädelchen, die bei 198° schmelzen. Bei langsamem Erhitzen ist es unzersetzt sublimirbar, rasch erwärmt verpufft es. In Wasser und Ligroïn ist es unlöslich, schwer löslich in verdünntem, leichter in absolutem Alkohol, leicht löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Von Säuren und Alkalien wird es nicht angegriffen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	62.92	62.82	—
H_9	9	3.37	3.62	—
N_3	42	15.73	—	15.75
O_3	48	17.98	—	—
	267	100.00		

p-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäthyläther,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}(:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2).$$

Zu einer Lösung von 2 Theilen *p*-Nitrobenzenylamidoxim in Chloroform lässt man allmählich ein Molekül Chlorkohlensäureäthyläther, den man ebenfalls mit Chloroform verdünnt hat, tropfen. Es scheidet sich nach einiger Zeit chlorwasserstoffsaures Amidoxim ab. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Chloroforms, wobei jede Erwärmung zu vermeiden ist, hinterbleibt eine weisse, krystallinische Masse, die man durch Auflösen in wenig kaltem Alkohol und Ausfällen mit Wasser reinigt. Man erhält auf diese Weise den Aether in kleinen, filzigen Nädelchen, die bei 169° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	47.43	47.57	—
H_{11}	11	4.35	4.71	—
N_3	42	16.60	—	16.64
O_5	80	31.62	—	—
	253	100.00		

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer und in Ligroïn unlöslich. Von Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform wird sie ziemlich leicht aufgenommen. Sie hat die sauren Eigenschaften des Amidoxims verloren.

Der *p*-Nitrobenzenylamidoximkohlensäureäthyläther ist eine äusserst labile Verbindung. Durch Kochen mit Alkalien, ja selbst durch längeres Kochen mit Wasser, auch durch Erhitzen für sich allein, spaltet sie ein Molekül Alkohol ab und geht nach der Gleichung:

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}(:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2)$$

$$= C_2H_6O + C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}\begin{cases} =NO \\ NH \end{cases}\!\!>CO$$

in einen sehr beständigen Körper über, welcher stark saure Eigenschaften besitzt.

p-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}\begin{cases} =NO \\ NH \end{cases}\!\!>CO.$$

Zu der gleichen Verbindung gelangt man, wenn man *p*-Nitrobenzenylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyläther erhitzt. Es tritt eine äusserst heftige Reaction ein, indem chlorwasserstoffsaures *p*-Nitrobenzenylamidoxim und *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl sich bilden,

während Alkohol entweicht. Das Reactionsproduct erstarrt zu einer gelben krystallinischen Masse, welcher durch Wasser das chlorwasserstoffsaure Amidoxim entzogen wird. Zur Reinigung löste ich sie wiederholt in Natronlauge und übersättigte jedesmal mit Essigsäure, wobei die neue Verbindung sich in goldbroncefarbigen Flittern abschied. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhielt ich den Körper in gelben Nädelchen.

Das *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl ist in Wasser auch beim Kochen kaum merklich löslich, in Ligroïn unlöslich. In Alkohol und Aether, auch in Benzol löst es sich leichter. Es schmilzt bei 286°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	46.38	46.55	—
H_5	5	2.42	2.80	—
N_3	42	20.29	—	20.38
O_4	64	30 91	—	—
	207	100.00		

Die Lösung des *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyls reagirt stark sauer. Es zeigt überhaupt nur noch saure Eigenschaften. Es löst sich leicht in Alkalilauge und Ammoniak und wird durch Säuren aus solchen Lösungen wieder abgeschieden.

In der mit einem Tropfen Ammoniak neutralisirten, heissen, wässerigen Lösung ruft Kupfersulfat eine grüne Fällung hervor. Es entsteht das Kupfersalz des *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyls.

Der Körper ist äusserst constant. Er wird weder von Salpetersäure noch von concentrirter Schwefelsäure angegriffen.

Carbonyldi-*p*-nitrobenzenylamidoxim,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}(.NH_2)(:NO.OC.ON:)(H_2N.).\overset{(1)}{C}.(O_2\overset{(4)}{N})C_6H_4.$$

Eine verdünnte Lösung von Kohlenoxychlorid in Benzol wirkt auf trockenes *p*-Nitrobenzenylamidoxim sehr heftig ein. Man erhält unter bedeutender Temperaturerhöhung eine klare Lösung. Es reagirt dabei ein Molekül Kohlenoxychlorid auf 4 Moleküle *p*-Nitrobenzenylamidoxim, indem sich ein Molekül Carbonyldi-*p*-nitrobenzenylamidoxim und 2 Moleküle chlorwasserstoffsaures Amidoxim bilden. Nach dem Eindampfen der Lösung auf dem Wasserbade hinterbleibt eine gelbliche Krystallmasse, ein Gemenge der beiden entstandenen Producte. Das chlorwasserstoffsaure Salz wird durch Wasser in Lösung gebracht, der Rückstand durch Aufnehmen in wenig kaltem Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

Man erhält so die Verbindung in gelblichen Nädelchen, die sich in heissem Wasser ziemlich leicht, in Alkohol sehr leicht lösen,

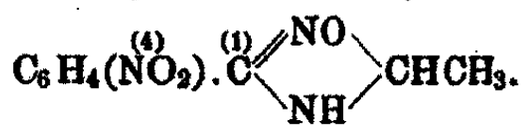
während sie von Benzol und Aether schwieriger, von Ligroïn gar nicht aufgenommen werden. Sie schmelzen bei 232°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	46.39	46.40	—
H_{12}	12	3.09	3.20	—
N_6	84	21.65	—	21.47
O_7	112	28.87	—	—
	388	100.00		

Die Verbindung zeigt keine sauren Eigenschaften mehr und wird daher auch von kalten Alkalien nicht angegriffen. Erwärmt man sie aber kurze Zeit mit Alkalien, so geht sie in Lösung, und aus der Flüssigkeit scheidet Essigsäure eine bei 286° schmelzende Substanz aus, die sich durch ihre Entstehungsweise und ihre Eigenschaften unzweifelhaft als *p*-Nitrobenzenylimidoximcarbonyl kennzeichnet.

Aethyliden-*p*-nitrobenzenylamidoxim,



Versetzt man eine Lösung des *p*-Nitrobenzenylamidoxims in kaltem Wasser mit einem geringen Ueberschuss von Acetaldehyd und lässt die Mischung einige Tage stehen, so scheiden sich dunkelgelbe moosartige Krystalle aus. Directes Sonnenlicht beschleunigt die Reaction.

Löst man Amidoxim in Acetaldehyd auf, so erhält man die gleiche Verbindung. Sie krystallisirt dann in einigen Stunden in grossen, concentrisch sich anlagernden Nadeln.

Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. In kaltem Wasser ist sie nahezu unlöslich, von heissem wird sie nur schwer aufgenommen; sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 153°.

Die Analysen zeigen, dass sie durch Condensation aus 1 Molekül Amidoxim und 1 Molekül Aldehyd entstanden ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	52.17	52.27	—
H_9	9	4.35	4.73	—
N_3	42	20.29	—	20.31
O_3	48	23.19	—	—
	207	100.00		

Oxydirende Agentien führen die Verbindung quantitativ in das entsprechende *p*-Nitrobenzenylazoximäthenyl über. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken in der Kälte nicht auf den Aethylidenkörper ein. Wird er dagegen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure in der Kälte behandelt oder mit verdünnter Säure etwas erwärmt, zersetzt er sich sofort unter Wasseraufnahme in seine Componenten. Der Geruch nach Aldehyd ist leicht nachzuweisen, und aus der Flüssigkeit lässt sich durch Neutralisation mit Natriumcarbonat *p*-Nitrobenzenylamidoxim abscheiden.

Eine sehr eigenartige Veränderung erleidet das Aethyliden-*p*-nitrobenzenylamidoxim durch Alkalien. Fügt man nämlich zu einer heissen Lösung der Verbindung in Wasser einige Tropfen verdünnte Natronlauge, so färbt sich die vorher hellgelbe Flüssigkeit plötzlich tiefroth, und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein gelber Körper in grossen Flocken ab, während die Flüssigkeit wieder eine hellere Färbung annimmt.

Dieser Körper ist auch in kochendem Wasser nahezu unlöslich. Von heissem Alkohol und von Aether wird er kaum merklich aufgenommen, ebenso von Benzol und Chloroform. In Schwefelkohlenstoff, Aceton und Ligroïn ist er unlöslich. Zur Reinigung wurde er in Nitrobenzol gelöst, durch Alkohol gefällt und ausgewaschen. Er schmilzt bei 252°.

Er zeichnet sich durch äusserste Stabilität aus. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich und fällt selbst nach längerem Kochen auf Wasserzusatz unverändert wieder aus. Reducirende Agentien: Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure, Natriumamalgam u. s. f. waren ohne Einwirkung, ebensowenig gelangen Oxydationsversuche mit übermangansaurem Kalium und Chromsäure in essigsaurer Lösung. Er wurde mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure eingeschlossen und auf 150° erhitzt, ohne dass Veränderung zu constatiren war.

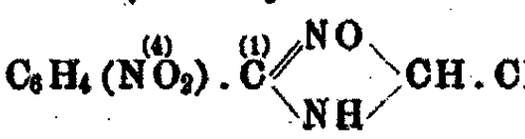
Erst als ich ihn in rauchender Salpetersäure löste und die Säure auf dem Wasserbade verdampfte, gelang es mir, ihn zu spalten. Doch verhielt sich das entstande Product, das bei circa 180° schmilzt, ebenfalls indifferent. Es scheint ein dinitrirtes Azoximäthenyl zu sein.

Die Analysen der bei 252° schmelzenden Substanz gaben folgende Resultate:

	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	60.68	60.38	60.43	—	—	pCt.
H	4.30	5.00	4.44	—	—	»
N	—	—	—	23.39	22.97	»

Da sie zu keiner befriedigenden Formel führen, muss die Aufklärung des immerhin bemerkenswerthen Körpers späterer Untersuchung vorbehalten bleiben. Jedenfalls muss die Nitrogruppe sich an der Reaction betheiligen, da das Aethylidenbenzenylamidoxim unter gleichen Bedingungen eine ähnliche Umwandlung nicht erleidet.

Monochloräthyliden-*p*-nitrobenzenylamidoxim,



Dichloräther wird durch Wasser bei 100° im Sinne folgender Gleichung zerlegt:

Es bildet sich aus dem Dichloräther Monochloracetaldehyd. Diesen liess ich auf *p*-Nitrobenzenylamidoxim einwirken. Zu diesem Zweck vertheilte ich das Amidoxim in Wasser, erhitzte am Rückflusskühler zum Kochen und liess Dichloräther zufliessen, bis alles Amidoxim in Lösung gegangen war. Danach erhielt ich die Flüssigkeit noch ein bis zwei Stunden in gelindem Kochen.

Beim Erkalten schied sich *p*-Nitromonochloräthylidenbenzenylamidoxim in krystallinischem Zustand ab. Es wurde durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in kleinen, glasglänzenden, gelben Blättchen erhalten, die bei 176° schmelzen.

In Wasser löst es sich leichter, als das entsprechende chlorfreie Aethylidenamidoxim. In Alkohol ist es äusserst leicht, in Benzol und Aether schwieriger löslich, in Ligroïn unlöslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
			I.	II.	III.
C_9	108	44.73	44.80	—	—
H_8	8	3.31	3.69	—	—
N_3	42	17.39	—	17.36	—
O_3	48	19.88	—	—	—
Cl	35.5	14.69	—	—	14.74
	241.5	100.00			

Das Monochloräthyliden-*p*-nitrobenzenylamidoxim zeigt das gleiche chemische Verhalten wie die chlorfreie Verbindung. Verdünnte Säuren und Alkalien wirken in der Kälte nicht darauf ein. Beim Erhitzen wird durch Chlorwasserstoffsäure die analoge Rückwärtsbildung seiner Bestandtheile bewirkt und durch Alkalien tritt unter gleichen Verhältnissen eine ähnlich tiefgreifende Condensation ein, wie ich sie bei dem chlorfreien Körper beschrieben habe. Die Absicht, das Chloratom durch eine Hydroxylgruppe zu ersetzen, konnte ich nicht ausführen, da sowohl durch essigsaures Silber, wie durch feuchtes Silberoxyd eine weitergehende Zersetzung eintrat, indem Silber als Spiegel abgeschieden wurde. Alkoholisches Kaliumhydrat wirkte wie wässerige Kalilauge condensirend.

p-Nitrobenzenyläthoximnitrit,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}(:NO.C_2H_5).O.NO.$$

Zur Darstellung dieser Verbindung löste ich ein Molekül vollständig reinen *p*-Nitrobenzenylamidoximäthyläthers in 2 Molekülen Schwefelsäure auf, verdünnte die Lösung mit Wasser, setzte sie in eine Kältemischung und fügte dann die Lösung von 2 Molekülen Natriumnitrit hinzu.

Nach einigen Minuten trübt sich die Flüssigkeit, es tritt regelmässige Stickstoffentwicklung ein, und nach einer halben Stunde ist die Abscheidung eines hellgelben, flockigen Körpers beendigt, welcher möglichst rasch durch Absaugen unter thunlichster Abkühlung der weiteren Einwirkung der sauren Flüssigkeit entzogen und unter der Luftpumpe getrocknet wird. Aus dem Filtrat scheiden sich im Laufe mehrerer Stunden noch einige gelbliche Nädelchen aus, welche sich durch Schmelzpunkt und Eigenschaften als *p*-Nitrobenzoësäure zu erkennen gaben.

Das *p*-Nitrobenzenyläthoximnitrit ist eine äusserst zersetzliche Substanz. Sogar im Exsiccator zerfällt sie langsam, indem sie sich bräunt und Oxyde des Stickstoffs entwickelt. In kaltem Alkohol und in Aether löst sie sich unverändert auf und wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser wieder gefällt. In Wasser ist sie unlöslich, beim Erhitzen mit Wasser zersetzt sie sich, bei rascher Steigerung der Temperatur unter Verpuffung. Sie ist äusserst explosiv und schmilzt bei 55° unter plötzlicher Zersetzung.

Die Analyse lieferte auf obige Formel stimmende Werthe:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_9	108	45.19	45.57	—	pCt.
H_9	9	3.77	3.90	—	»
N_3	42	17.57	—	17.35	»
O_5	80	33.47	—	—	»
	239	100.00			

Durch Säuren und Alkalien wird der Körper zerstört. Berührung mit concentrirter Schwefelsäure bewirkt Verpuffung.

p-Nitrobenzenylazoximacetäthenyl,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}\begin{matrix}\diagup\!\!=\!\!\diagdown NO\\ \diagdown\!\!=\!\!\diagup N\end{matrix}C.CH_2COCH_3$$

Digerirt man trockenes *p*-Nitrobenzenylamidoxim mit einem Ueberschuss von Acetessigester am Rückflusskühler bei ganz gelindem Kochen 3—4 Stunden und giesst dann das Reactionsproduct in Wasser,

so scheidet sich eine langsam erstarrende, syrupartige Masse ab. Diese zieht man mit viel heissem Wasser wiederholt aus. Beim Erkalten trübt sich die Flüssigkeit, und nach einigen Tagen sind kleine, gelbe Nädelchen auskrystallisirt, welche man durch Aufnehmen in ganz wenig Alkohol und Fällen mit Wasser reinigt. Aus verdünntem Alkohol krystallisiren sie in schönen, goldglänzenden Blättchen. Der Körper schmilzt bei 140°, ist in Wasser nahezu unlöslich. In Alkohol und Aether löst er sich leicht, in Benzol schwieriger, in Ligroïn gar nicht. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird er in der Kälte nicht verändert.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{11}	132	53.44	53.52	—	pCt.
H_9	9	3.64	3.85	—	»
N_3	42	17.01	—	16.89	»
O_4	64	25.91	—	—	»
	247	100.00			

Die Richtigkeit der angenommenen Constitution wird durch die Zersetzungsproducte der Verbindung bewiesen. Erhitzt man sie nämlich mit Alkalien, so zerfällt sie glatt in *p*-Nitrobenzenylazoximäthenyl und essigsaures Alkali. Nach wenigen Minuten ist die Reaction vollendet.

p-Amidobenzenylamidoxim,

$$C_6H_4(\overset{(4)}{N}H_2).\overset{(1)}{C}(:NOH)(NH_2).$$

Die Reduction der Nitrogruppe im *p*-Nitrobenzenylamidoxim in die Amidogruppe gelingt leicht mittelst Zinnchlorür und Chlorwasserstoffsäure. 10 g *p*-Nitrobenzenylamidoxim wurden in 250 g concentrirter Chlorwasserstoffsäure gelöst und mit 37 g Zinnchlorür versetzt. Die Reduction findet bei gewöhnlicher Temperatur statt und ist, wenn sie durch häufiges Umschütteln der Flüssigkeit begünstigt wird, sehr bald vollendet. Nach 2 Stunden schon war durch Quecksilberchlorid kein Zinnchlorür mehr nachzuweisen.

Nach Beendigung der Reaction wurde das Zinn aus der mit Wasser stark verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und die vom abgeschiedenen Schwefelzinn getrennte Flüssigkeit bis zur Krystallisation eingedampft. Das chlorwasserstoffsaure *p*-Amidobenzenylamidoxim schied sich in schönen prismatischen Krystallen ab und wurde durch mehrmaliges Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether gereinigt.

Chlorbestimmung:

Ber. für $C_7H_9N_3O,HCl$		Gefunden
Cl	31.70	31.49 pCt.

Das Salz ist hygroskopisch. Eine krystallisirte Platindoppelverbindung habe ich nicht erhalten.

Um aus dem chlorwasserstoffsauren Salz das freie *p*-Amidobenzenylamidoxim abzuscheiden, versetzt man die concentrirte wässerige Lösung mit Natriumcarbonat bis zur Neutralisation. Ist ersteres nicht ganz rein, so scheidet sich das Amidoamidoxim als braune, syrupartige Masse ab, die äusserst schwierig weiter zu behandeln ist. Bei absoluter Reinheit aber fällt die amidirte Verbindung in schönen, gelben Blättchen aus, welche sich bei 160° bräunen und bei 174° unter plötzlicher Zersetzung schmelzen.

Das *p*-Amidobenzenylamidoxim ist auch in heissem Wasser schwer, in Alkohol sehr leicht löslich. Von Benzol und Aether wird es nur schwierig, von Ligroïn gar nicht aufgenommen. Es zeigt die Amidoximreactionen sehr schön. Mit Fehling'scher Lösung giebt es ein charakteristisches, grünes, basisches Kupfersalz; es scheidet Silber beim Erwärmen aus seinen Salzen als Metallspiegel ab und färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Eisenchlorid tief roth. In Säuren und Alkalien ist es leicht löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_7	84	55.63	55.93	—
H_9	9	5.96	6.20	—
N_3	42	27.82	—	27.81
O	16	10.59	—	—
	151	100.00		

Zur Darstellung eines nitrirten Benzenylamidoxims, in welchem die Nitrogruppe zur Amidoximgruppe sich in der Orthostellung befindet, wählte ich als Ausgangsmaterial das *p*-Toluidin. Dieses wurde acetylirt, nach der von Cossack[1]) angegebenen Methode nitrirt und durch Kochen mit Chlorwasserstoffsäure unter Zusatz der zur Lösung nöthigen Menge Alkohol von der Acetylgruppe befreit. Das entstandene *m*-Nitro-*p*-toluidin führte ich durch die Sandmeyer'sche Reaction in das *m*-Nitro-*p*-tolunitril oder — wie ich den Körper unter Betonung der Stellung der Nitro- zur Cyangruppe lieber nennen will — in *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitril über.

Das *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitril, $C_6H_3(\overset{(4)}{C}H_3)(\overset{(2)}{N}O_2)\overset{(1)}{C}N$, erhielt ich durch Uebertreiben mit Wasserdämpfen und Umkrystallisiren aus Wasser in langen, schwach gelblichen Nadeln, die bei 99° schmelzen.

[1]) Diese Berichte XIII, 1088.

Die Ausbeuten sind ziemlich ungünstige. Der Körper löst sich in heissem Wasser nur schwierig. Von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform wird er leicht aufgenommen. In Ligroïn ist er beinahe unlöslich, wird aber dadurch aus der Benzollösung nicht abgeschieden. Er destillirt bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt. Säuren und Alkalien haben in der Kälte auf ihn keinerlei Einwirkung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	59.26	59.23	—
H_6	6	3.70	3.91	—
N_2	28	17.28	—	17.33
O_2	32	19.76	—	—
	162	100.00		

p-Methyl-*o*-nitrobenzenylamidoxim,

$$C_6H_3(\overset{(4)}{C}H_3)(\overset{(2)}{N}O_2).\overset{(1)}{C}.(:NOH)(.NH_2).$$

Die Darstellung dieses Amidoxims gelingt nur schwierig. Ich digerirte *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitril mit einem geringen Ueberschuss von Hydroxylaminchlorhydrat und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat in verschiedenen Lösungsmitteln bei wechselnden Temperaturen. Unter 100° konnte ich keine Einwirkung constatiren. Erst bei ca. 105° reagirten die Körper auf einander. Bei dieser Temperatur liess ich die Digestion verschieden lange Zeit währen. Immer fand ich noch unverändertes Nitril, daneben sehr wenig Amidoxim und hauptsächlich — bei längerer Digestion in immer wachsender Menge — das Säureamid, wie ich ein analoges Verhalten auch bei der Darstellung des *p*-Nitrobenzenylamidoxims beobachtet habe.

Die verhältnissmässig günstigsten Resultate erhielt ich nach $2\frac{1}{2}$stündiger Digestion bei Anwendung von absolutem Alkohol als Lösungsmittel.

Das chlorwasserstoffsaure Hydroxylamin wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, das Hydroxylamin durch Natriumalkoholat in Freiheit gesetzt.

Ein Versuch, durch Einwirkung von chlorwasserstoffsaurem Hydroxylamin auf *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitril die Bildung des Amids zu umgehen und direct das chlorwasserstoffsaure Amidoxim darzustellen, war erfolglos.

Das *p*-Methyl-*o*-nitrobenzenylamidoxim isolirte ich aus dem Reactionsproduct nach dem Eindampfen der alkoholischen Lösung durch Behandlung des Rückstandes mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure

und Neutralisation des Filtrats mit Natriumcarbonat. Doch war die so erhaltene Verbindung auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren noch unrein, und gelang es mir erst durch Darstellung des reinen Kupfersalzes und dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff ein zur Analyse geeignetes Product darzustellen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	49.23	49.20	—
H_9	9	4.62	4.75	—
N_3	42	21.54	—	21.65
O_3	48	24.61	—	—
	195	100.00		

Dass in der That ein Amidoxim entstanden war, zeigen die Eigenschaften des Körpers. In Säuren und Alkalien ist er leicht löslich. Die wässrige Lösung der freien Verbindung oder ihres chlorwasserstoffsauren Salzes geben mit Fehling'scher Lösung den bekannten schmutziggrünen Kupferniederschlag; salpetersaures Silber wird unter Spiegelbildung reducirt. Eisenchlorid bewirkt Rothfärbung, Bleiacetat und Chlorbaryum geben weisse Fällungen. Das *p*-Methyl-*o*-nitrobenzenylamidoxim ist merklich löslich in kaltem, ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und in Alkohol, schwerer löslich in Benzol, Aether, Chloroform, unlöslich in Ligroïn. Es bildet lange, gelbe Nadeln, die bei 161° schmelzen.

Zur weiteren Charakterisirung analysirte ich das chlorwasserstoffsaure Salz des Amidoxims, welches ich durch Eindampfen einer Lösung des Amidoxims in Chlorwasserstoffsäure erhalten und durch Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit absolutem Aether gereinigt hatte. Es bildet eine weisse krystallinische Masse. Die durch die Analyse ermittelten Zahlen entsprechen der Theorie.

Ber. für $C_8H_9N_3O_3$, HCl		Gefunden
Cl	15.76	15.74 pCt.

In grosser Menge bildet sich bei der Digestion das *p*-Methyl-*o*-nitrobenzamid, $C_6H_3(\overset{(4)}{C}H_3)(\overset{(2)}{N}O_2)\overset{(1)}{C}O(NH_2)$. Zur Isolirung desselben eliminirte ich aus dem Digestionsproduct zuerst das Amidoxim durch Ausziehen mit chlorwasserstoffhaltigem Wasser. Dann trieb ich das stets vorhandene *p*-Methyl-*o*-nitrobenzonitril mit Wasserdämpfen über. Aus der zurückbleibenden Flüssigkeit krystallisirt das Säureamid in prächtigen, langen, concentrisch gruppirten, gelben Nadeln. Es löst sich leicht in warmem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol. In Ligroïn ist es beinahe unlöslich. Säuren und Alkalien zeigen in der Kälte keine Einwirkung; es schmilzt bei 152°.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	53.33	53.31	—
H_8	8	4.44	4.43	—
N_2	28	15.56	—	15.69
O_3	48	26.67	—	—
	180	100.00		

Durch Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniakentwicklung in Lösung, und aus dieser kann durch Chlorwasserstoffsäure die entsprechende *p*-Methyl-*o*-nitrobenzoësäure abgeschieden werden.

p-Methyl-*o*-amidobenzenylamidoxim,

$$C_6H_3(\overset{(4)}{C}H_3)(\overset{(2)}{N}H_2)\overset{(1)}{C}(:NOH)(NH_2).$$

Die Verbindung bildet sich in geringer Menge bei der Reduction des *p*-Methyl-*o*-nitrobenzenylamidoxims mittelst der berechneten Menge Zinnchlorür in chlorwasserstoffsaurer Lösung. Die Reaction geht bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Das Zinn wird aus der stark mit Wasser verdünnten Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand mit absolutem Alkohol aufgenommen. Auf Zusatz von absolutem Aether fällt das chlorwasserstoffsaure *p*-Methyl-*o*-amidobenzenylamidoxim als weisses, krystallinisches, hygroskopisches Pulver.

Um das freie Amidoxim zu erhalten, versetzte ich die wässerige Lösung des chlorwasserstoffsauren Salzes mit Natriumcarbonat bis zur Neutralisation. Das *p*-Methyl-*o*-amidobenzenylamidoxim schied sich in braunen Flöckchen ab, die bei ca. 166° schmelzen und die charakteristischen Amidoximreactionen zeigen.

Von Analysen, sowie von Ausführung des Planes, eine ringförmige Schliessung der beiden zu einander in der Orthostellung befindlichen Glieder zu versuchen, musste ich wegen der ausserordentlich schlechten Ausbeuten, welche man bei der Darstellung des Nitro- und des Amidoamidoxims erhält, Abstand nehmen.

443. Louis H. Schubart: Ueber *p*- und *o*-Homobenzenylamidoxim und Abkömmlinge derselben.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium DCCLIII.]

(Eingegangen am 1. October.)

Vor einiger Zeit habe ich eine Arbeit begonnen, um die einfachen Homologen des Benzenylamidoxims näher zu charakterieiren. In einer ersten Mittheilung[1]) habe ich das *p*-Homobenzenylamidoxim:

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOH)(.NH_2)\ (\text{Schmp. } 145—146^0),$$

den Methyläther:

$$\overset{(4)}{C}H_3 . C_6H_4\overset{(1)}{C}(:NOCH_3)(.NH_2)\ (\text{Schmp. } 85^0),$$

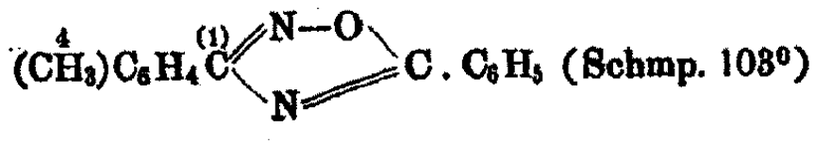
den Aethyläther:

$$\overset{(4)}{C}H_3 . CH_6\overset{(1)}{C}(:NOC_2H_5)(.NH_2)\ (\text{Schmp. } 64^0),$$

sowie das Benzoylderivat desselben:

$$(\overset{4}{C}H_3)C_6H_4\overset{(1)}{C}(:NOCOC_6H_5)(NH_2)\ (\text{Schmp. } 173^0),$$

und das *p*-Homobenzenylazoximbenzenyl:

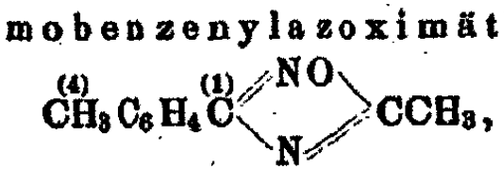


$\text{Schmp. } 103^0)$

beschrieben. Ich habe die Versuche in der Para- und Orthoreihe vorläufig zum Abschlusse gebracht und berichte im Folgenden über die weiteren dabei erhaltenen Resultate.

Anderweitige Abkömmlinge des p-Homobenzenylamidoxims.

p-Homobenzenylazoximäthenyl,



entsteht, wenn man das *p*-Homobenzenylamidoxim mit der berechneten Menge Essigsäureanhydrid etwa eine Stunde zum Sieden erhitzt; man fügt Wasser hinzu, neutralisirt die saure Flüssigkeit mit Natriumcarbonat und reinigt die ausgeschiedene feste Masse durch Destillation mit Wasserdämpfen. Der Körper krystallisirt in weissen Prismen, die bei 80° schmelzen.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1487.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{10}	120	68.96		69.01	—
H_{10}	10	5.75		6.05	—
N_2	28	16.09		—	16.14
O	16	9.20		—	—
	174	100.00			

Die Krystalle sind in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, in Säuren sowie in Alkalien unlöslich.

p-Homobenzenyläthoximchlorid,

$$\overset{(4)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOC_2H_5) . Cl,$$

bildet sich bei der Wechselwirkung zwischen *p*-Homobenzenylamidoximäthyläther (1 Mol.), Salzsäure (2 Mol.) und Natriumnitrit (1 Mol.). Es ist ein gelbes, in Alkohol und Aether lösliches, um 200° siedendes Oel, welches sich dem Benzenyläthoximchlorid genau analog verhält.

Elementaranalyse:

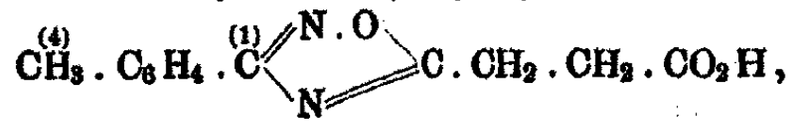
		Theorie		Versuch		
C_{10}	120	60.78		60.62	—	—
H_{12}	12	6.07		6.11	—	—
N	14	7.08		—	7.21	—
O	16	8.10		—	—	—
Cl	35.5	17.97		—	—	17.81
	197.5	100.00				

p-Homobenzenyläthoximbromid,

$$\overset{4}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOC_2H_5)\,Br,$$

entsteht, wenn man Natriumnitrit auf die bromwasserstoffsaure Lösung des *p*-Homobenzenylamidoximäthyläthers einwirken lässt und im Uebrigen die aus der vorstehenden Vorschrift sich ergebenden Verhältnisse innehält. Es ist ein schwer flüssiges, braunes, in Aether, Chloroform und Benzol leicht lösliches, nicht unzersetzt siedendes Oel, das sich unter Atmosphärendruck um 155° zersetzt.

p-Homobenzenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



wird durch Zusammenschmelzen von *p*-Homobenzenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid erhalten. Man zieht die Schmelze mit Alkalilauge aus und fällt die gebildete Säure aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure.

Der neue Körper löst sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, wird aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt und krystallisirt aus siedendem Wasser beim Erkalten in äusserst feinen, weissen, bei 138.5° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{12}	144	62.07	62.08	—
H_{12}	12	5.17	5.48	—
N_2	28	12.08	—	11.81
O_3	48	20.68	—	—
		100.00		

p-Homobenzenyluramidoxim,

$C\overset{(4)}{H_3}.C_6H_4.C(:NOH)(.NH.CO.NH_2)$,

entsteht, wenn man in wässeriger Lösung äquimolekulare Mengen salzsauren *p*-Homobenzenylamidoxims und von Kaliumcyanat mit einander mischt. Der Körper scheidet sich alsbald in feinen, weissen Nadeln aus, welche bei 170° schmelzen. Sie sind schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_9	108	55.96	55.41	—
H_{11}	11	5.70	6.05	—
N_3	42	21.76	—	21.33
O_2	32	16.58	—	—
	193	100.00		

p-Homobenzenylphenylthiouramidoxim,

$C\overset{(4)}{H_3}.C_6H_4.C(:NOH)(NH.CS.NHC_6H_5)$,

entsteht bei der directen Einwirkung von Phenylsenföl auf *p*-Homobenzenylamidoxim; es ist in Alkohol und Aether löslich, schwerer in Chloroform und Benzol. Es wird selbst von heissem Wasser in nur geringer Menge aufgenommen und krystallisirt daraus beim Erkalten in weissen, bei 190° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch		
C_{15}	180	63.15	63.01	—	—
H_{15}	15	5.27	5.44	—	—
N_3	42	14.74	—	15.15	—
S	32	11.22	—	—	11.42
O	16	5.62	—	—	—
	258	100.00			

p-Homobenzenylphenyluramidoxim,

$$C\overset{(4)}{H}_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOH)(.NH.CO.NHC_6H_5),$$

wird unmittelbar aus äquivalenten Mengen von *p*-Homobenzenylamidoxim und Phenylisocyanat erhalten. Aus der Lösung der erstarrten Masse in Alkohol fällt auf Zusatz von Wasser der Körper in weissen, flockigen Krystallen, die bei 155° schmelzen, in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich sind.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{15}	180	66.92	66.82	—
H_{15}	15	5.59	5.76	—
N_3	42	15.59	—	15.46
O_2	32	11.90	—	—
	269	100.00		

p-Homobenzenylamidoximkohlensäureäthyläther,

$$C\overset{(4)}{H}_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOCO_2C_2H_5)(NH_2),$$

bildet sich, wenn man in Chloroformlösung Chlorkohlensäureäthyläther (1 Mol.) mit *p*-Homobenzenylamidoxim (2 Mol.) zusammenbringt. Es scheidet sich dabei das Chlorhydrat des angewandten Amidoxims aus und der gebildete neue Körper wird durch Abdampfen des Chloroforms und Umkrystallisiren des Rückstandes aus verdünntem Alkohol in weissen, bei 130° schmelzenden Nadeln gewonnen, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, weniger leicht in Ligroïn löslich sind.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{11}	132	59.46	59.32	—
H_{14}	12	6.31	6.51	—
N_2	28	12.61	—	13.83
O_3	48	21.62	—	—
	222	100.00		

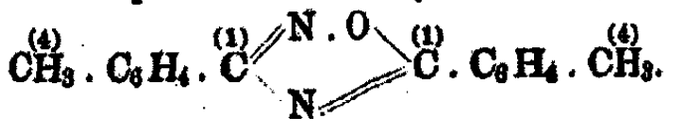
p-Homobenzenylimidoximcarbonyl,

wird direct erhalten, wenn man Chlorokohlensäureäthyläther auf das trockene Amidoxim unter gelindem Erwärmen einwirken lässt. Es ist in Alkohol, Aether und Alkalien löslich. Es wird aus der alkalischen Lösung durch Säuren wieder gefällt. Es ist schwer in heissem Wasser und in kaltem Wasser gar nicht löslich. Aus heissem Wasser scheiden sich beim Erkalten weisse Nadeln aus, die bei 220° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_9	108	61.36	61.26	—
H_8	8	4.55	4.71	—
N_2	28	15.91	—	15.82
O_2	32	18.18	—	—
	176	100.00		

Di-*p*-homobenzenylazoxim,

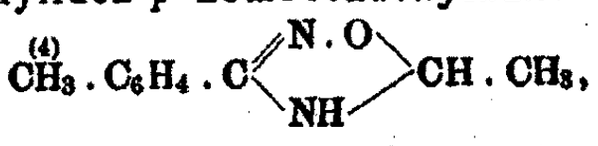


p-Homobenzenylamidoxim wird durch Erhitzen mit Eisessig leicht in das obige Azoxim umgewandelt, wie Benzenylamidoxim unter gleichen Bedingungen Dibenzenylazoxim liefert. Wendet man einen nicht zu grossen Ueberschuss von Eisessig an, so erstarrt das Gemenge beim Erkalten zu einem Krystallbrei. Der neue Körper wird durch Fällen der alkoholischen Lösung mit Wasser in langen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 135° gewonnen. Er wird nicht von Wasser, aber leicht von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn aufgenommen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{16}	192	76.80	76.67	—
H_{14}	14	5.60	5.81	—
N_2	28	11.20	—	11.32
O	16	6.40	—	—
	250	100.00		

Aethyliden-*p*-homobenzenylamidoxim,

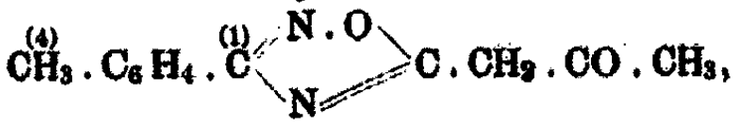


bildet sich, wenn man Acetaldehyd direct oder in wässeriger Lösung auf *p*-Homobenzenylamidoxim einwirken lässt. Es schmilzt in reinem Zustande bei 127.5°, ist in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich; es kann aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt werden. Es ist in heissem Wasser ziemlich und in kaltem gar nicht löslich.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{10}	120	68.19	68.08	—
H_{12}	12	6.82	6.94	—
N_2	28	15.90	—	15.80
O	16	9.09	—	—
	176	100.00		

p-Homobenzenylazoximacetäthenyl,



entsteht aus Acetessigäther und *p*-Homobenzenylamidoxim. Die Substanz ist durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht zu reinigen, bildet schöne, weisse, bei 97° schmelzende Nadeln, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol lösen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{12}	144	66.67	66.68	—
H_{12}	12	5.56	5.61	—
N_2	28	12.96	—	12.69
O_2	32	14.81	—	—
	216	100.00		

o-Homobenzenylamidoxim und Derivate desselben.

Das *o*-Homobenzenylamidoxim habe ich ausgehend von dem *o*-Toluidin dargestellt, welches ich mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction in das *o*-Homobenzonitril, $\overset{(2)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}N$, überführte.

Ich erhielt das letztere als gelbes, in Alkohol und Aether leicht lösliches, bei 195° unzersetzt siedendes Oel. Dasselbe ist flüchtig mit Wasserdämpfen und kann durch Destillation im Dampfstrome gereinigt werden.

o-Homobenzenylamidoxim,

$$\overset{(2)}{C}H_3 . C_6H_4 . \overset{(1)}{C}(:NOH)(.NH_2),$$

habe ich genau nach demselben Verfahren aus *o*-Homobenzonitril dargestellt, welches ich bei der Ueberführung von *p*-Homobenzonitril in *p*-Homobenzenylamidoxim in Anwendung gebracht habe.

Im Allgemeinen erhält man in der Orthoreihe weit schlechtere Ausbeuten als in der Parareihe, schon die Umwandlung des *o*-Toluidins in *o*-Homobenzonitril verläuft weniger glatt als die entsprechende Umwandlung des *p*-Toluidins.

Das *o*-Homobenzenylamidoxim löst sich leicht in Alkohol, Aether und Benzol, es krystallisirt aus siedendem Wasser in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 149.5° schmelzen. Es zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Amidoxime.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_8	96	64.00	63.88	—
H_{10}	10	6.67	6.81	—
N_2	28	18.67	—	18.52
O	16	10.66	—	—
	150	100.00		

Hr. Dr. Fock hat die Güte gehabt, das *o*-Homobenzenylamidoxim krystallographisch zu untersuchen; er macht mir über die Ergebnisse der von ihm veranlassten Messungen die hierunter abgedruckten Angaben:

Krystallsystem, monosymmetrisch:

$$a : b : c = 1.11701 : 1 : 1.0170$$

$$\beta = 78^0\,5^1/_2'.$$

Beobachtete Formen:

a = (100), m = (110), r = ($\bar{1}$01), q = (011), p = (12$\bar{1}$) und o = ($\bar{1}\bar{2}$1).

Schwach gelblich gefärbte, nach der Symmetrieaxe verlängerte Krystalle, deren Querflächen gekrümmt und vielfach gebrochen waren, deren Endflächen dagegen gut spiegelten.

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= 110 : $\bar{1}$10	= 82° 16′	—
q : m	= 011 : 110	= 51° 10′	—
q : m	= 011 : $\bar{1}$10	= 64° 10′	—
r : a	= $\bar{1}$01 : 100	= 55° 24′	55° 53′
p : m	= 12$\bar{1}$: 110	= 26° 24′	26° 3′
o : m	= $\bar{1}\bar{2}$1 : $\bar{1}$10	= 33° 9′	33° 17′
o : m	= $\bar{1}\bar{2}$1 : $\bar{1}$10	= 62° 31′	62° 40′

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach a.

o-Homobenzenylamidoximäthyläther,

$$\overset{(2)}{C}H_3 . C_6H_4 . C(:NOC_2H_5)(.NH_2),$$

ist unschwer durch Digestion der Natriumverbindung des Amidoxims mit Jodäthyl in alkoholischer Lösung zu erhalten. Er bildet weisse, prismatische Krystalle, welche sich in Alkohol, Aether und Benzol leicht lösen und bei 140° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{10}	120	67.42	67.29	—
H_{14}	14	7.86	7.95	—
N_2	28	15.73	—	15.61
O	16	8.99	—	—
	178	100.00		

Benzoyl-*o*-homobenzenylamidoxim,

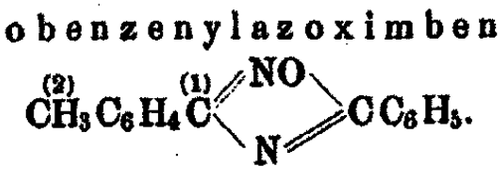
$$\overset{(2)}{C}H_3\,C_6H_4\overset{(1)}{C}(:NO.COC_6H_5)(.NH_2).$$

Wenn man zu einer Lösung von *o*-Homobenzenylamidoxim in Natronlauge etwas Benzoylchlorid bringt, so lange schüttelt, bis der Geruch desselben verschwunden ist, von Neuem Natronlauge und Benzoylchlorid hinzufügt und die Operation einige Male wiederholt, so erhält man einen weissen, starren Körper. Derselbe wird in Alkohol gelöst und durch sorgfältiges Hinzufügen von Wasser rein abgeschieden. Er krystallisirt in Nadeln und schmilzt bei 145°.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{15}	180	70.86	70.69	—
H_{14}	14	5.51	5.56	—
N_2	28	11.02	—	11.02
O_2	32	12.61	—	—
	254	100.00		

o-Homobenzenylazoximbenzenyl,



Wenn man das soeben beschriebene Benzoylderivat des *o*-Homobenzenylamidoxims in concentrirter Schwefelsäure unter möglichster Vermeidung einer Temperatursteigerung löst und die Lösung nach eintägigem Stehen vorsichtig mit Wasser versetzt, so scheidet sich das *o*-Homobenzenylazoximbenzenyl in langen, weissen Nadeln aus, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in heissem Wasser schwer lösen, und in kaltem Wasser, Säuren und Alkalien unlöslich sind. Der Körper schmilzt bei 80° und ist mit Wasserdämpfen flüchtig, welche Eigenschaft man zur Reinigung desselben benutzen kann.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{15}	180	76.27	76.09	—
H_{12}	12	5.08	5.21	—
N_2	28	11.87	—	11.80
O	16	6.78	—	—
	236	100.00		

444. Louis H. Schubart: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf die Kaliumverbindung des *p*-Homobenzenylamidoxims.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLIV.]

(Eingegangen am 1. October.)

Eine sehr eigenartige Umsetzung des *p*-Homobenzenylamidoxims habe ich beobachtet, als ich das Kaliumsalz desselben in alkoholischer Lösung mit Schwefelkohlenstoff in Wechselwirkung brachte.

Wenn man *p*-Homobenzenylamidoxim in alkoholischer Kalilauge löst, die äquimolekulare Menge Schwefelkohlenstoff hinzugefügt und das Gemisch etwa drei Stunden am Rückflusskühler digerirt, so hinterbleibt beim Verdampfen der Flüssigkeit zur Trockne ein Rückstand, welcher von Alkalilauge aufgenommen wird. Salzsäure fällt aus der alkalischen Lösung einen gelben Körper, welcher durch Lösen in Benzol von beigemengtem Schwefel befreit und durch Umkrystallisiren aus Alkohol in gelben, bei 165° schmelzenden Nadeln erhalten wird. Die Substanz ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich und wird aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt.

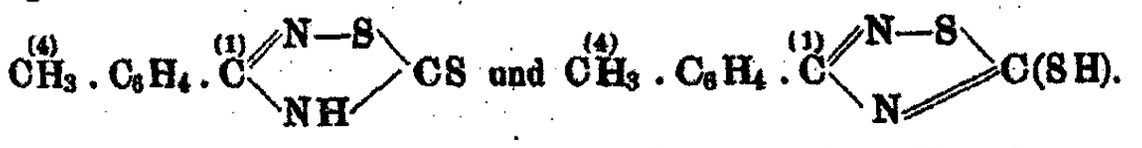
Die Elementaranalyse hat Werthe gegeben, welche auf die Formel $C_9H_8N_2S_2$ stimmen.

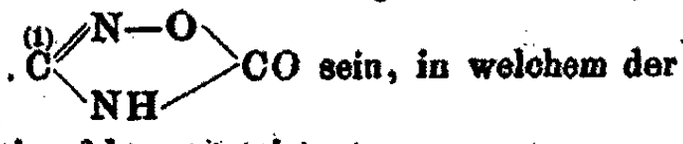
	Theorie		Versuch		
C_9	108	51.93	52.11	—	—
H_8	8	3.85	4.30	—	—
N_2	28	13.46	—	13.90	—
S_2	64	30.76	—	—	30.45
	208	100.00			

Die Bildung der Substanz aus *p*-Homobenzenylamidoxim und Schwefelkohlenstoff lässt sich mithin durch die Gleichung:

$$C_8H_{10}N_2O + CS_2 = C_9H_8N_2S_2 + H_2O$$

veranschaulichen; der neue Körper ist also aus dem *p*-Homobenzenylamidoxim durch Austritt von 1 Molekül Wasser und Eintritt der Elemente von 1 Molekül Schwefelkohlenstoff entstanden. Versucht man nunmehr sich über die Atomgruppirung im Molekül dieser Verbindung Rechenschaft zu legen, so gelangt man zunächst zu den folgenden beiden Formeln:



Nach der ersten Formel würde die Substanz ein *p*-Homobenzenylimidoximcarbonyl  sein, in welchem der Sauerstoff vollständig durch Schwefel ersetzt ist.

Die neue Verbindung ist leicht löslich in Alkalilauge und wird daraus durch Säuren unverändert wieder gefällt.

Die zweite Formel würde der sauren Natur des Körpers besser Rechnung tragen.

Solange die Umsetzungen desselben nicht weiter als bislang erforscht sind, nehme ich davon Abstand, die neue Substanz mit einem besonderen Namen zu belegen, glaube indessen schon heute darauf aufmerksam machen zu sollen, dass die Substitution des im *p*-Homobenzenylamidoxim am Stickstoff haftenden Sauerstoffs durch Schwefel sehr bemerkenswerth ist.

Ich habe mich durch besondere Versuche überzeugt, dass Benzenylamidoxim durch Schwefelkohlenstoff in alkoholisch alkalischer Lösung in analoger Weise umgewandelt wird; es entsteht daraus unter gleichen Bedingungen eine nach der Formel: $C_9H_6N_2S_2$ zusammengesetzte Verbindung, welche aus absolutem Alkohol in schönen gelben, bei 160° schmelzenden Prismen krystallisirt.

Schwefelbestimmung:

Ber. für $C_9H_6N_2S_2$		Gefunden
S	32.99	32.83 pCt.

Weitere Versuche werden im hiesigen Laboratorium angestellt, um den Verlauf der erwähnten Reaction und die chemische Natur ihrer Producte völlig aufzuklären.

---

445. Ernst Oppenheimer: Ueber Xylenylamidoxim und Abkömmlinge desselben [1]).

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLV.]

(Eingegangen am 1. October.)

Die nachstehende Untersuchung ist ausgeführt worden, um festzustellen, ob auch ein im Benzolkern mehrfach methylirtes Benzonitril unter der Einwirkung von Hydroxylamin noch leicht in das entsprechende Amidoxim übergeht und um die inzwischen aufgefundenen Reactionen der Amidoxime weiter auf ihre Allgemeinheit zu prüfen.

Ich bin dabei von dem Nitril der Xylylsäure, der (*α*)*o*-*p*-Dimethylbenzoësäure ausgegangen, welches nach der Formel $C_6H_3(\overset{(1)}{C}N)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{4}{C}H_3)$ zusammengesetzt und mittelst der Sandmeyer'schen Reaction ohne

---

[1]) Auszug aus der im Winter-Semester 1886/87 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

Schwierigkeit aus dem *as*-Metaxylidin, $C_6H_3(\overset{1}{N}H_2)(\overset{2}{C}H_3)(\overset{(4)}{C}H_3)$, zu erhalten ist.

Das so dargestellte Nitril wurde durch wiederholte Destillationen im Dampfstrome gereinigt. Es erstarrt alsdann sofort in einer Kältemischung und ist leicht krystallisirt zu erhalten, wenn man die erstarrte Masse in wenig absolutem Alkohol löst, Wasser bis zur Trübung hinzufügt und das Gemisch sodann einer möglichst niedrigen Temperatur aussetzt.

Es scheidet sich dabei in centimeterlangen, wasserklaren Krystallen ab, welche bei 23—24° schmelzen und sich in Alkohol wie Aether leicht lösen.

Selbst Spuren von Verunreinigungen verhindern die Krystallisation, so dass das nicht völlig reine Xylylsäurenitril immer in Form eines gelben, nach Bittermandelöl riechenden Oeles erhalten wird. Als ein gelbes, bei 222° siedendes Oel von dem angegebenen Geruch wird das Xylylsäurenitril auch von Gosiorowski und Merz [1]) beschrieben.

Das von mir weiter verarbeitete Xylysäurenitril ergab bei der Elementaranalyse die folgenden Zahlen:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	82.45	82.31	—
H_9	9	10.68	10.78	—
N	14	6.87	—	6.99
	131			

Xylenylamidoxim, $(\overset{4}{C}H_3)(\overset{3}{C}H_3)C_6H_3\overset{(1)}{C}(:NOH)(.NH_2)$,

bildet sich aus dem Xylylsäurenitril und Hydroxylamin bei fünf- bis sechsstündigem Erhitzen in Verschlussflaschen auf 80—85° und wird aus der alkoholischen Lösung der Reactionsproducte auf bekannte Weise isolirt. Ich bezeichne das der Xylylsäure entsprechende Amidoxim einfach als Xylenylamidoxim.

Dasselbe krystallisirt in weissen, bei 178° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser.

Es zeigt alle charakteristischen Amidoximreactionen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	65.85	65.76	—
H_{12}	12	7.32	7.59	—
N_2	28	17.07	—	17.21
O	16	9.76	—	—
	164	100.00		

[1]) Diese Berichte XVIII, 1012.

Xylenylamidoximäthyläther,

$(C^{4}H_3)(C^{2}H_3)C_6H_3C^{(1)}(:NOC_2H_5)(.NH_2)$,

wird durch Einwirkung von Jodäthyl auf die Natriumverbindung des Amidoxims dargestellt. Die Verbindung krystallisirt in weissen, bei 172° schmelzenden Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und siedendem Wasser, schwer dagegen in kaltem Wasser.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{11}	132	68.75	68.58	—
H_{16}	16	8.33	8.50	—
N_2	28	14.59	—	14.71
O	16	8.33	—	—
	192	100.00		

Benzoylxylenylamidoxim,

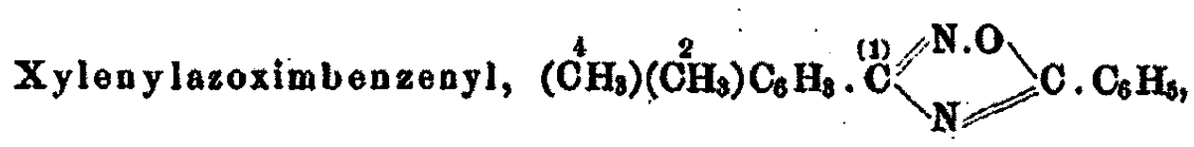
$C^{(4)}H_3C^{(2)}H_3 . C_6H_3 . C^{(1)}(:NOCO . C_6H_5)(.NH_2)$,

wird erhalten, indem man Benzoylchlorid direct mit trockenem Xylenylamidoxim zusammenbringt. Gelindes Erwärmen beschleunigt die Reaction, doch darf man damit nicht zu weit gehen, da sonst unter Wasserabspaltung das hierunter beschriebene Xylenylazoximbenzenyl entsteht. Das Benzoylxylenylamidoxim wird aus der alkoholischen Lösung des Reactionsproductes durch Wasser gefällt. Es bildet schöne, weisse Krystalle, welche bei 158° schmelzen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, dagegen schwer in Wasser und Ligroïn. Der Körper hat die sauren Eigenschaften des Amidoxims verloren, wird indessen von Säuren noch aufgenommen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{16}	192	71.64	71.28	—
H_{16}	16	5.97	6.22	—
N_2	28	10.45	—	10.58
O_2	32	11.94	—	—
	268	100.00		

Xylenylazoximbenzenyl,



entsteht aus der soebenen beschriebenen Verbindung bei dem Erhitzen unter Wasserabgabe. Es verhält sich chemisch vollkommen indifferent, ist flüchtig mit Wasserdämpfen und sublimirt theilweise bereits bei geringer Temperatursteigerung an kalte Gegenstände. Das Xylenyl-

azoximbenzenyl krystallisirt in schwach gelb gefärbten Krystallschuppen vom Schmelzpunkt 98° und ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{16}	192	76.80		76.45	—
H_{14}	14	5.60		5.78	—
N_2	28	11.20		—	11.51
O	16	6.40		—	—
	250	100.00			

Acetylxylenylamidoxim, $C\overset{(4)}{H_3}C\overset{(2)}{H_3}C_6H_5.\overset{(1)}{C}(:NOCO.CH_3)(.NH_2)$,

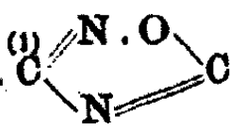
entsteht, wenn man absolut ätherische Lösungen von Acetylchlorid (1 Mol.) und Xylenylamidoxim (2 Mol.) mischt und das Gemisch einige Zeit sich selbst überlässt.

Das Reactionsproduct wird behufs Entfernung des gleichzeitig gebildeten salzsauren Xylenylamidoxims mit Wasser gewaschen und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt. Man muss bei diesen Operationen jede erhebliche Temperatursteigerung vermeiden, da der Körper sich sonst unter Bildung von Xylenylazoximäthenyl zersetzt.

Das Acetylxylenylamidoxim krystallisirt in kleinen, weissen, bei 189° schmelzenden Nadeln, welche sich in Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer lösen; aus diesem Grunde scheidet sich bei der obigen Darstellungsweise das Acetylxylenylamidoxim zum grösseren Theil alsbald mit dem gleichzeitig gebildeten Xylenylamidoximchlorhydrat ab.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{11}	132	64.08		63.75	—
H_{14}	14	6.79		6.98	—
N_2	28	13.59		—	13.78
O_2	32	15.54		—	—
	206	100.00			

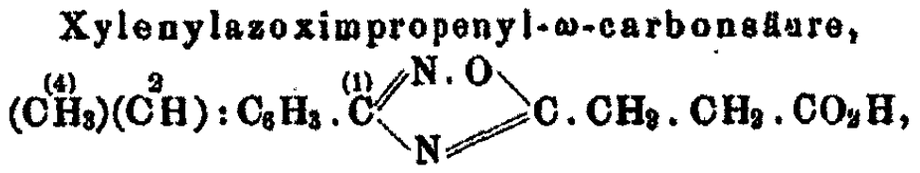
Xylenylazoximäthenyl, $(\overset{(4)}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3).C_6H_3.\overset{(1)}{C}$  $.CH_3$,

bildet sich am leichtesten, wenn man Xylenylamidoxim mit Essigsäureanhydrid erhitzt. Das Reactionsproduct wird der Destillation im Dampfstrome unterworfen, wobei ein nach kurzer Zeit erstarrendes Oel übergeht. Das Xylenylazoximäthenyl ist ein völlig indifferenter Körper, löst sich leicht in Alkohol und Aether und scheidet sich aus diesen Lösungsmitteln in Krystallen aus, welche bei 89° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{11}	132	70.21		69.52	—
H_{12}	12	6.38		6.71	—
N_2	28	14.89		—	15.25
O	16	8.52		—	—
	188	100.00			

Xylenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



wird durch Zusammenschmelzen von Xylenylamidoxim mit Bernsteinsäureanhydrid erhalten und scheidet sich aus alkalischen Lösungen bei dem Ansäuern mit Salzsäure in langen, weissen Nadeln ab, welche bei 112° schmelzen, sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und heissem Wasser leicht lösen und aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt werden. Die Verbindung ist eine wohl charakterisirte Säure und bildet mit Basen gut krystallisirende Salze.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{13}	156	63.41		63.26	—
H_{14}	14	5.69		5.89	—
N_2	28	11.39		—	11.62
O_3	48	19.51		—	—
	246	100.00			

Xylenylamidoximkohlensäureäthyläther,

$(\overset{4}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)C_6H_3 . \overset{(1)}{C}(:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2)$,

bildet sich, wenn man, ohne zu erwärmen, Chlorkohlensäureäthyläther in eine Auflösung des Xylenylamidoxims in Chloroform tropfen lässt. Der Rückstand, welchen man bei dem Verdunsten der von dem ausgeschiedenen Xylenylamidoxinchlorhydrat abfiltrirten Chloroformlösung erhält, wird in Alkohol aufgenommen und die neue Verbindung daraus durch Wasser gefällt. Sie bildet weisse, bei 142° schmelzende Nadeln, löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und schwer in Ligroïn. Sie besitzt schwach basische Eigenschaften.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{12}	144	61.02		60.56	—
H_{16}	16	6.77		7.00	—
N_2	28	11.87		—	11.90
O_3	48	20.34		—	—
	236				

Xylenylimidoximcarbonyl, $(\overset{4}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)C_6H_3 . \overset{(1)}{C}\begin{matrix}=N.O\\ NH\end{matrix}\!\!>CO$,

entsteht, wenn man Xylenylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyläther erhitzt. Der Körper besitzt deutlich saure Eigenschaften und krystallisirt aus heissem Wasser beim Erkalten in büschelförmig gruppirten, bei 182° schmelzenden Nadeln, welche auch von Alkohol und Aether leicht aufgenommen werden.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{10}	120	63.16	62.80	—
H_{10}	10	5.26	5.67	—
N_2	28	14.74	—	15.11
O_2	32	16.84	—	—
	190	100.00		

Chloralxylenylamidoxim,

$(\overset{4}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3)C_6H_3 : \overset{(1)}{C}(:NOH)(NH_2)$, CCl_3COH.

Aequivalente Mengen von Chloral und Xylenylamidoxim vereinigen sich leicht zu einer losen Doppelverbindung, welche sich durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn reinigen lässt. Sie bildet weisse Krystallschuppen, welche bei 112° schmelzen, sich auch in Alkohol, Aether unzersetzt lösen, von Wasser und verdünnten Säuren aber in ihre Bestandtheile zerlegt werden.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch		
C_{11}	132	42.38	42.01	—	—
H_{13}	13	4.17	4.51	—	—
N_2	28	8.98	—	9.23	—
Cl_3	106.5	34.19	—	—	33.87
O_2	32	10.28	—	—	—
	311.5	100.00			

Xylenyluramidoxim,

$(\overset{4}{C}H_3)(\overset{2}{C}H_3) . C_6H_3 . \overset{(1)}{C}(:NOH) . (NH . CO . NH_2)$,

entsteht, wenn man in wässeriger Lösung äquivalente Mengen von Xylenylamidoximchlorhydrat und Kaliumcyanat vermischt. Der Körper scheidet sich sofort in weissen Krystallschuppen aus und wird durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Er schmilzt bei 155°, vereinigt sich mit Säuren zu Salzen, sein Chlorhydrat mit Platinchlorid zu einer losen Doppelverbindung, und wird auch von Alkalilauge, allerdings schwerer als von Säuren, aufgenommen. Das Xylenyluramidoxim löst sich schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{10}	120	57.97		57.89	—
H_{13}	13	6.28		6.44	—
N_3	42	20.29		—	20.69
O_2	32	15.46		—	—
	207	100.00			

Xylenylphenyluramidoxim,

$(C\overset{4}{H}_3)(C\overset{2}{H}_3)C_6H_3\overset{(1)}{C}(:NOH)(.NH.CONHC_6H_5)$,

wird erhalten, wenn man in Chloroformlösung aquimoleculare Mengen von Carbanil und Xylenylamidoxim etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Körper krystallisirt aus Alkohol in hellgelb gefärbten, bei 138° schmelzenden Schuppen, löst sich in Säuren und wird aus dieser Lösung durch Alkalien wieder gefällt. Die Verbindung wird auch von Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und heissem Wasser aufgenommen.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{16}	192	67.84		67.47	—
H_{17}	17	6.01		6.24	—
N_3	42	14.84		—	15.15
O_2	32	11.31		—	—
	283	100.00			

Xylenylphenylthiouramidoxim,

$(C\overset{4}{H}_3)(C\overset{2}{H}_3)C_6H_3.\overset{1}{C}(:NOH)(.NH.CS.NHC_6H_5)$,

bildet sich, wenn man bei dem soeben beschriebenen Verfahren das Carbanil durch Phenylsenföl ersetzt. Der Körper wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällt und durch Umkrystallisiren aus siedendem Wasser gereinigt. Die Verbindung bildet hellgelbe, bei 150° schmelzende Krystalle, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und siedendem Wasser lösen. Der Körper wird von Säuren, indessen kaum von Alkalien aufgenommen.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch		
C_{16}	192	64.22		63.88	—	—
H_{17}	17	5.68		5.89	—	—
N_3	42	14.05		—	14.36	—
S	32	10.70		—	—	9.87
O	16	5.35		—	—	—
	299	100.00				

Das Chlorhydrat des Xylenylamidoximäthyläthers wird bei Anwesenheit überschüssiger Salzsäure genau in derselben Weise wie das Chlorhydrat des Benzenylamidoximäthyläthers zerlegt; es wird im letzteren Falle Xylenyläthoximchlorid, $(C^{4}H_3)(C^{9}H_3) . C_6H_3 . C^{(1)}(:NOC_2H_5) . Cl$, in Gestalt eines gelben, aromatischen Oeles erhalten, das ich indessen aus Mangel an Material nicht weiter habe untersuchen können.

446. Ernst Richter: Ueber Abkömmlinge der beiden isomeren Naphtenylamidoxime [1]).

[Aus dem I. Berl. Univ.-Labor. DCCLVI.]

(Eingegangen am 1. October.)

Eine Arbeit A. Ekstrand's [2]) über die in der Ueberschrift erwähnten Verbindungen hat mich vor einiger Zeit veranlasst, in aller Kürze über die von mir auf demselben Gebiete gleichzeitig gemachten Beobachtungen zu berichten [3]); ich ergänze nunmehr die früheren Angaben durch eine etwas ausführlichere Beschreibung der von mir angestellten Versuche.

Die beiden Naphtenylamidoxime habe ich auf bekannte Weise durch Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden isomeren Naphtonitrile dargestellt und diese mit Hülfe der Sandmeyer'schen Reaction aus α- und β-Naphtylamin bereitet.

Dieser Weg, auf welchem man von dem einen wie dem anderen Nitrile circa 30—35 pCt. der theoretischen Ausbeute erhält, bietet den Vortheil, dass jedes der Nitrile vollständig frei von seinem isomeren gewonnen wird; dagegen haften dem gebildeten Nitril immer geringe Mengen von unzersetztem Naphtylamin und gebildetem Naphtol an, zu deren Entfernung eine Behandlung des Reactionsproductes mit Säuren und Alkalien nothwendig ist.

Im Uebrigen liessen sich die auf die angegebene Weise dargestellten Naphtoënitrile unschwer durch Destillation im Dampfstrome reinigen. Ich habe dabei das α-Naphtoënitril als gelbes Oel erhalten, welches nach kurzer Zeit zu glänzenden, abgeflachten Nadeln vom

---

[1]) Auszug aus der im Sommer-Semester 1887 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural Dissertation.

[2]) Diese Berichte XX, 223a.

[3]) Diese Berichte XX, 227a.

Schmelzpunkt 35° erstarrte. Das β-Naphtoënitril wurde als rothgelbe krystallinische Masse gewonnen, welche bei dem Umkrystallisiren aus Ligroïn gelbe, bei 63° schmelzende Nadeln lieferte.

Die Verarbeitung der Nitrile auf Amidoxime bietet keine besonderen Schwierigkeiten dar, wenn dabei sehr reine Nitrile in Anwendung gebracht werden. Neben Amidoxim entstehen jedoch immer erhebliche Mengen von dem entsprechenden Naphtoësäureamid. Um das Amidoxim davon zu trennen, muss man das Reactionsproduct mit Salzsäure ausziehen. Das Amid bleibt dabei ungelöst und das Amidoxim wird aus der erhaltenen sauren Lösung durch Natriumcarbonat gefällt. War das als Ausgangsmaterial benutzte Nitril rein, so kann man den Niederschlag alsbald aus heissem Wasser umkrystallisiren oder das Amidoxim durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn völlig reinigen.

Dieser Weg führt jedoch nicht zum Ziele, wenn man von einem nicht völlig reinen Nitril ausgegangen ist. In diesem Falle muss man die aus der salzsauren Lösung durch Natriumcarbonat abgeschiedene braune Krystallmasse nach dem Trocknen in absolutem Alkohol lösen und durch Zusatz der äquivalenten Menge Natriumalkoholat in die Natriumverbindung des Amidoxims umwandeln. Diese wird durch absoluten Aether in Krystallen gefällt. Löst man die auskrystallisirte Natriumverbindung nach schnellem Trocknen in Salzsäure auf, so scheidet aus dieser Lösung Natriumcarbonat das Amidoxim in farblosen Krystallen ab, welche durch Aufnehmen in Benzol von anhaftenden Kochsalztheilchen getrennt und durch Fällen mit Ligroïn in fester Form gewonnen werden.

Aus dem β-Naphtoë-nitril habe ich immer eine bessere Ausbeute an Amidoxim, nämlich circa 45 pCt. der theoretischen, als aus dem α-Naphtoënitril gewonnen, welches nur etwa 25 pCt. der theoretischen Ausbeute an Amidoxim lieferte. Aus diesem Grunde habe ich das β-Naphtenylamidoxim etwas eingehender als das α-Naphtenylamidoxim untersuchen können.

Die Eigenschaften der beiden isomeren Naphtenylamidoxime sind von mir, wie ich bereits in meiner ersten Veröffentlichung mitgetheilt habe, wesentlich ebenso wie von A. Ekstrand [1]) gefunden worden.

Ich gebe im Folgenden nochmals einen kurzen Ueberblick über die hauptsächlichen Eigenschaften der beiden Amidoxime, nehme jedoch, da sie auch von anderer Seite untersucht worden sind, davon Abstand, diese Mittheilung mit dem Abdruck der Zahlen zu beschweren, welche ich bei der Analyse der Amidoxime selbst, sowie ihrer Salze erhalten habe.

---

[1]) loc. cit.

Das β-Naphtenylamidoxim, $C_{10}H_7\overset{(\beta)}{C}(:NOH)(.NH_2)$

krystallisirt aus heissem Wasser und verdünntem Alkohol in weissen Blättchen, welche leicht von Alkohol und Aether, schwerer von Benzol und Chloroform und nicht von Ligroïn aufgenommen werden. Die Substanz löst sich leicht in Säuren, dagegen nur wenig in wässerigen Alkalien, weshalb man bei der Darstellung ihrer Natriumverbindung den oben angegebenen Umweg einschlagen muss. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 150°.

Das Chlorhydrat des β-Naphtenylamidoxims bleibt bei dem Eindampfen der Lösung als gelbes, nach einiger Zeit erstarrendes Oel zurück. Aus alkoholischer Lösung durch Aether abgeschieden wird es in zu Blättern zusammengewachsenen Nadeln vom Schmelzpunkt 178° (nach Ekstrand) erhalten.

Das α-Naphtenylamidoxim, $C_{10}H_7\overset{(\alpha)}{C}(:NOH)(.NH_2)$

bildet glänzende Blättchen, welche auffallender Weise nahezu bei derselben Temperatur wie das β-Naphtenylamidoxim, nämlich bei 148 bis 149° schmelzen. Die Verbindung löst sich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform und nicht in Ligroïn. Auch das α-Naphtenylamidoxim wird von Säuren weit leichter als von wässerigen Alkalien aufgenommen; im Allgemeinen reagirt indessen das β-Amidoxim noch etwas träger als die Verbindung der α-Reihe.

Das Chlorhydrat des α-Naphtenylamidoxims zeigt dieselben Eigenschaften wie das Chlorhydrat der β-Verbindung; nur schmilzt das α-Chlorhydrat nach Ekstrand bereits bei 160°.

Die beiden Naphtenylamidoxime zeigen in sehr charakteristischer Weise die bekannten allgemeinen Amidoximreactionen.

Abkömmlinge des β-Naphtenylamidoxims.

Benzoyl-β-naphtenylamidoxim, $C_{10}H_7\overset{(\beta)}{C}(:NOCO.C_6H_5)(.NH_2)$.

Versetzt man β-Naphtenylamidoxim mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid, so scheint kaum eine Einwirkung vor sich zu gehen. Erhitzt man jedoch auf dem Wasserbade, so entsteht unter Entwicklung von Salzsäuredämpfen eine braune Flüssigkeit, welche plötzlich krystallinisch erstarrt. Durch Behandeln der Krystallmasse mit warmem Wasser zerlegt man das überschüssige Benzoylchlorid und entfernt die gebildete Benzoësäure durch verdünnte Natronlauge. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren des Rückstandes aus heissem, absolutem Alkohol wird das Benzoyl-β-Naphtenylamidoxim in seideglänzenden, verfilzten, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 179° erhalten.

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Von verdünnten Säuren und Alkalien wird sie in der Kälte nicht angegriffen. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper unter Umwandlung in das entsprechende Azoxim. Dieselbe Umwandlung wird auch durch Kochen mit Wasser, sowie mit verdünnten Säuren und Alkalien herbeigeführt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{18}	216	74.48	74.44	—
H_{14}	14	4.82	5.06	—
N_2	28	9.65	—	9.55
O_2	32	11.05	—	—
	290	100.00		

β-Naphtenylazoximbenzenyl, $C_{10}H_7C^{\beta}\!\!<\!\!\begin{matrix}N.O\\ N\end{matrix}\!\!>\!\!C.C_6H_5$.

Wird β-Benzoylnaphtenylamidoxim einige Stunden mit Wasser gekocht, so verwandelt sich dasselbe in ein gelbes Oel, welches durch Schütteln mit Aether der Flüssigkeit entzogen wird. Das nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende Azoxim lässt sich durch mehrmaliges Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser reinigen. Es scheidet sich zunächst als Oel ab, wird aber bald krystallinisch. Ein anderer bequemer Weg zur Darstellung dieses Azoxims ist folgender: Das Benzoyl-β-naphtenylamidoxim wird in concentrirter Schwefelsäure gelöst, kurze Zeit erwärmt und die Lösung 24 Stunden sich selbst überlassen. Durch Wasser wird alsdann die Verbindung als ein sich bald zu Krystallen verdichtendes Oel abgeschieden, dessen Reinigung, wie oben erwähnt, vorgenommen wird.

Das β-Naphtenylazoximbenzenyl krystallisirt aus verdünntem Alkohol in weissen Blättern vom Schmelzpunkt 116°. Es ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es auch in der Wärme vollkommen indifferent.

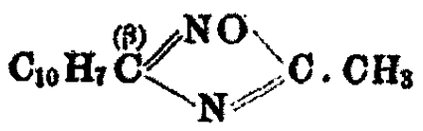
Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{18}	216	79.41	79.12	—
H_{12}	12	4.41	4.76	—
N_2	28	10.29	—	10.55
O	16	5.89	—	—
	272	100.00		

Acetyl-β-Naphtenylamidoxim, $C_{10}H_7\overset{(\beta)}{C}(:NO.CO.CH_3)(.NH_2)$.

β-Naphtenylamidoxim wird von Essigsäureanhydrid unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu einer dunkelbraunen, sehr bald fest werdenden Flüssigkeit gelöst. Zur Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids wird das zerkleinerte Reactionsproduct mit Wasser behandelt und die dadurch gebildete Essigsäure durch Zusatz von Natriumcarbonat neutralisirt. Nachdem die Masse mehrere Male mit Wasser ausgewaschen worden ist, wird sie getrocknet und in heissem absolutem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich die Verbindung in braunen, zusammengewachsenen Nadeln ab, welche beim Umkrystallisiren aus heissem Benzol mit schwach gelber Farbe niederfallen. Der Schmelzpunkt derselben liegt bei 154°.

Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, kaltem Benzol, Aether, Chloroform und Ligroïn. Von verdünnten Säuren und Alkalien werden sie in der Kälte fast gar nicht aufgenommen. Beim Kochen mit denselben und mit Wasser, wie durch concentrirte Schwefelsäure, verwandeln sie sich jedoch in das, auch von Ekstrand [1]) untersuchte β-Naphtenylazoximäthenyl



vom Schmelzpunkt 85°. Ekstrand hat 87° beobachtet.

Elementaranalyse des Acetyl-β-naphtenylamidoxims:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{13}	156	68.42	68.20	—
H_{12}	12	5.26	5.40	—
N_2	28	12.28	—	12.34
O_2	32	14.04	—	—
	228	100.00		

β-Naphtenylamidoximkohlensäureäthyläther,

$C_{10}H_7\overset{(\beta)}{C}(:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2)$.

Zur Darstellung desselben wird β-Naphtenylamidoxim in Chloroform gelöst und tropfenweise und unter beständigem Umschütteln mit der äquivalenten Menge Chlorkohlensäureäthyläther versetzt. Fast gleichzeitig tritt eine Trübung der Flüssigkeit ein, indem sich gelbe Oelbläschen von ausgeschiedenem salzsaurem Naphtenylamidoxim an

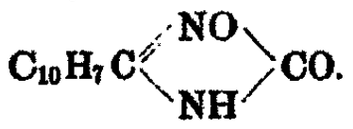
[1]) loc. cit.

den Wandungen des Gefässes niederschlagen. Nach einigem Stehen giesst man die klare Flüssigkeit ab und lässt das Chloroform an der Luft verdunsten. Es hinterbleibt die Verbindung als eine röthlich gefärbte Krystallmasse. Aus der Lösung derselben in Benzol fällt Ligroïn den Körper als schneeweisse Masse. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Verbindung in glänzenden Nadeln vom Schmp. 121°. Es ist bei der Darstellung dieses Körpers jede Temperaturerhöhung über 50° zu vermeiden, da sonst Zersetzung eintritt unter Bildung des hiernach beschriebenen Körpers von sauren Eigenschaften. Der β-Naphtenylamidoximkohlensäureäthyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, fast unlöslich in Ligroïn. Er zeigt seinen basischen Charakter durch die leichte Löslichkeit in Säuren und vollkommene Unlöslichkeit in kalten Alkalien.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{14}	168	65.11	64.94	—
H_{14}	14	5.42	5.41	—
N_2	28	10.85	—	11.08
O_3	48	18.62	—	—
	258	100.00		

β-Naphtenylimidoximcarbonyl,



Die Darstellung dieses Körpers geschieht durch directe Einwirkung von Chlorkohlensäureäthyläther auf β-Naphtenylamidoxim in der Wärme.

β-Naphtenylamidoxim wird mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthyläther bis zur vollkommenen Lösung auf dem Wasserbade digerirt. Alsdann wird der überschüssige Chlorkohlensäureäther verdampft und die zurückbleibende, zähe, braune Masse mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Aus der filtrirten alkalischen Lösung fällt beim Uebersättigen mit Salzsäure das freie β-Naphtenylimidoximcarbonyl in Form eines flockigen, schwach gelben Niederschlages nieder. Die Versuche aus demselben durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ein analysenreines Product zu erhalten, misslangen, da der Körper mit grosser Zähigkeit Chlor zurückhielt. Es wurde daher der Niederschlag in Ammoniak gelöst und die Verbindung mit Essigsäure abgeschieden. Aus heissem Benzol krystallisirt alsdann der reine Körper beim Erkalten in glänzenden, weissen, verfilzten Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt bei 216°. Das β-Naphtenylimidoximcarbonyl ist fast

unlöslich in kaltem, wenig mehr löslich in heissem Wasser. Die wässerige Lösung reagirt schwach sauer. Von Alkohol, Aether und Chloroform wird es ziemlich leicht, schwerer von kaltem Benzol aufgenommen. Es löst sich in Kali- und Natronlauge etwas schwerer als in Ammoniak, von welchem es mit grosser Leichtigkeit aufgenommen wird. Aus einer Lösung in heisser concentrirter Natronlauge scheidet sich das Natriumsalz als ein krystallinischer Niederschlag aus. Durch Bleiacetat wird ein weisses Bleisalz, durch Kupfersulfat ein apfelgrünes Kupfersalz aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes gefällt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{12}	144	67.92	67.71	—
H_8	8	3.77	4.21	—
N_2	28	13.21	—	13.31
O_2	32	15.10	—	—
	212	100.00		

β-Naphtenylamidoximäthyläther,

$$C_{10}H_7\overset{(3)}{C}(:NOC_2H_5)(.NH_2).$$

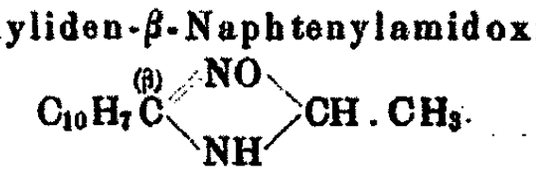
Die alkoholische Lösung von β-Naphtenylamidoxim wird mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat und überschüssigem Jodäthyl versetzt und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler 3—4 Stunden digerirt. Die gelbgefärbte Lösung wird alsdann zur Trockene verdampft und behufs Abscheidung des gebildeten Jodnatriums der Rückstand mit Aether extrahirt. Durch Schütteln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge wird freies Jod entfernt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibt die Verbindung in Form eines gelben trüben Oels. Zur Reinigung wird dasselbe in concentrirter Salzsäure gelöst und die Lösung zur Krystallisation eingedampft. Das in gelbbraunen Nadeln sich absetzende salzsaure Salz löste ich in heissem Wasser und kochte die Lösung bis zur völligen Entfärbung mit frisch ausgeglühter Holzkohle. In dem farblosen Filtrat erzeugt Natriumcarbonat eine milchige Trübung. Aus der milchigen Flüssigkeit krystallisirt nach einiger Zeit der Aether in glänzenden, verfilzten Nadeln. Durch mehrmaliges Auflösen der Verbindung in Alkohol und Fällen mit Wasser gelangt man zu einem reinen Product. Die weissen Nadeln schmelzen bei 74—75°.

Sie sind sehr schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform und Ligroïn. Von Salzsäure werden sie leicht, von Natronlauge gar nicht aufgenommen.

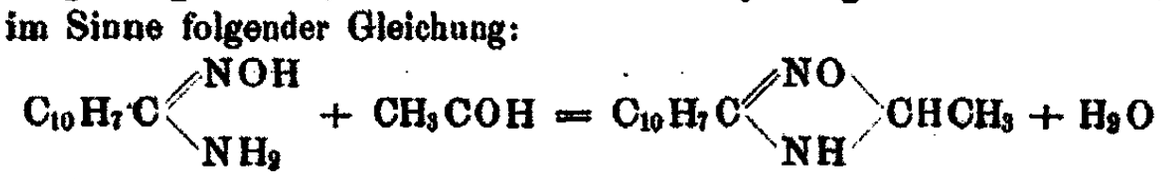
Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{13}	156	72.89	72.67	—
H_{14}	14	6.54	6.88	—
N_2	28	13.08	—	13.27
O	16	7.49	—	—
	214	100.00		

Aethyliden-β-Naphtenylamidoxim,



Löst man β-Naphtenylamidoxim in Acetaldehyd auf und lässt einige Tage stehen, so ist unter Wasserabspaltung eine Condensation im Sinne folgender Gleichung:

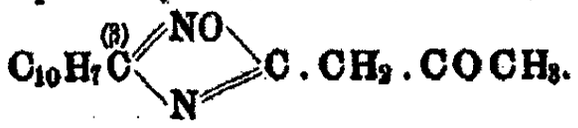


erfolgt. Durch Wasser wird aus der Aldehydlösung ein Niederschlag gefällt, welcher neben unverändertem Amidoxim den eben erwähnten Körper enthält. Um das Amidoxim zu entfernen, wird die ausgeschiedene Masse mehrere Male mit verdünnter Salzsäure ausgezogen. Den Rückstand kocht man mit viel heissem Wasser aus, woraus die Verbindung beim Erkalten in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln sich abscheidet. Der Schmelzpunkt liegt bei 121—122°. Eine andere Darstellungsmethode ist folgende: β-Naphtenylamidoxim wird in sehr viel heissem Wasser gelöst. Das nach dem völligen Erkalten zum grossen Theil abgeschiedene Amidoxim wird abfiltrirt und die kalte klare Lösung, welche nur wenig aufgelöstes Amidoxim enthält, in einer gut verschlossenen Flasche mit Acetaldehyd geschüttelt. Bei mehrtägigem Stehen dieser Flüssigkeit scheidet sich das in Wasser nahezu unlösliche Condensationsproduct in weissen Nadeln aus.

Das Aethyliden-β-Naphtenylamidoxim ist in kaltem Wasser fast unlöslich, etwas mehr löslich in heissem Wasser. Leicht löst es sich in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Von Alkalien wird es selbst in der Hitze nicht angegriffen. In verdünnten kalten Säuren ist es unlöslich. Beim Kochen geht es jedoch in Lösung, indem es in seine Componenten zerfällt, was sich durch den Geruch nach Acetaldehyd kund giebt. — Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{13}	156	73.59	73.49	—
H_{12}	12	5.66	5.86	—
N_2	28	13.21	—	13.37
O	16	7.54	—	—
	212	100.00		

β-Naphtenylazoximacetäthenyl,



In einem Kölbchen mit Luftkühlrohr wird β-Naphtenylamidoxim mit Acetessigäther zunächst bis zur Lösung erwärmt und dann dieselbe 3—4 Stunden lang in gelindem Sieden gehalten. Nach Beendigung der Reaction wird der überschüssige Acetessigester durch Destillation im Dampfstrome entfernt. Die zurückbleibende zähflüssige Masse löst man in Alkohol und fällt mit Wasser. Es scheidet sich alsdann ein gelblicher Niederschlag aus, welcher zur Befreiung von unverändertem Amidoxim mit verdünnter, kalter Salzsäure ausgezogen wird. Den Rückstand nimmt man in viel heissem Wasser auf. Nach dem Erkalten krystallisirt die Verbindung in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen aus, deren Schmelzpunkt bei 108—109° liegt. Die Verbindung ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser. Ausserdem löst sie sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, aber nicht in Ligroïn. Von Säuren wird die Substanz nicht angegriffen und von Alkalien unter Abspaltung von Essigsäure in β-Naphtenylazoximäthenyl umgewandelt.

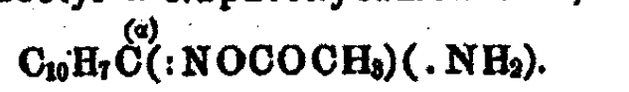
Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{15}	180	71.42	71.40	—
H_{12}	12	4.76	4.92	—
N_2	28	11.11	—	11.31
O_2	32	12.71	—	—
	252	100.00		

Abkömmlinge des α-Naphtenylamidoxims.

Dieselben lassen sich genau nach denselben Methoden darstellen, welche ich bei Beschreibung der β-Derivate bereits erörtert habe. Ich beschränke mich daher darauf, die hauptsächlichen Eigenschaften der von mir dargestellten Derivate des α-Naphtenylamidoxims anzuführen.

Acetyl-α-Naphtenylamidoxim,



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 129°. Es ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn kann es leicht gereinigt werden. Von verdünnten Säuren wird es aufgenommen. In Alkalien

ist es unlöslich. Die Umwandlung in das auch von A. Ekstrand dargestellte und von demselben bereits beschriebene[1]) α-Naphtenylazoximäthenyl erleidet es durch concentrirte Schwefelsäure, durch kochendes Wasser und durch kochende Alkalien.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{13}	156	68.42	68.22	—
H_{12}	12	5.26	5.62	—
N_2	28	12.28	—	12.52
O_2	32	14.04	—	—
	228	100.00		

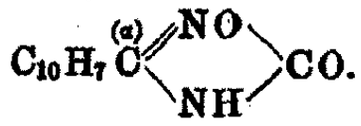
α-Naphtenylamidoximkohlensäureäthyläther,

Die Verbindung wird aus der Benzollösung durch Zusatz von Ligroïn in glänzenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 111° abgeschieden; dieselben lösen sich nicht in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, sehr schwer in Ligroïn. Von Säuren werden sie aufgenommen, jedoch nicht von kalten Alkalien. Durch kochende Alkalien und kochendes Wasser werden sie in das α-Naphtenylimidoximcarbonyl übergeführt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{14}	168	65.11	64.85	—
H_{14}	14	5.42	5.78	—
N_2	28	10.85	—	10.97
O_3	48	18.62	—	—
	258	100.00		

α-Naphtenylimidoximcarbonyl,



Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Aikohol in weissen, bei 189° schmelzenden Nadeln. Dieselben sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroïn und leicht löslich in Alkohol. Von Säuren werden sie nicht aufgenommen. In Alkalien sind sie löslich, besonders leicht in Am-

[1]) loc. cit.

moniak. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniumsalzes wird durch Bleiacetat ein weisses Bleisalz, durch Kupfersulfat ein grünes Kupfersalz gefällt.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{19}	144	67.92	68.08	—
H_8	8	3.77	4.15	—
N_2	28	13.21	—	13.56
O_2	32	15.10	—	—
	212	100.00		

447. P. Griess und C. Duisberg: Ueber Benzidin- und Benzidinsulfonsulfosäuren.

[Mitgetheilt von Hrn. C. Duisberg.]

(Eingegangen am 31. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die vorliegende Publikation ist der gemeinsamen Arbeit auf dem Gebiete der Benzidinazofarbstoffe entsprungen und von dem leider so früh verstorbenen Peter Griess im Jahre 1881 (diese Berichte XIV, 300) begonnen worden.

Wie Griess durch Auffindung der wissenschaftlich und technisch gleichwichtigen Diazoreaction das Fundament für das grosse Gebiet der Azofarbstoffe im Allgemeinen gelegt hat, so haben wir auch seinem Talent die Auffindung der mehr und mehr an Bedeutung gewinnenden, Baumwolle waschecht färbenden, substantiven Tetrazofarbstoffe zu verdanken. Griess war es, der zuerst die Tetrazoverbindungen des Benzidins auf Phenole, Amide und deren Sulfosäuren einwirken liess und so z. B. auch mit Naphtionsäure den von P. Böttiger im D. R.-P. No. 28753 patentirten Farbstoffe erhielt, ohne jedoch den technischen Werth desselben zu erkennen. Vielmehr glaubte er, die technisch werthvollen Farbstoffe bei den Sulfosäuren des Benzidins suchen zu müssen.

Er liess sich daher die Azofarbstoffe der Benzidindisulfosäure in England durch das englische Patent No. 1074/1884 vom 9. Januar 1884 (bekannt gemacht am 4. September 1884) patentiren und machte in demselben auf die interessante Eigenschaft dieser Farbstoffe, Baumwolle ohne Beize waschecht zu färben, aufmerksam.

Griess's Bestreben war es, neue Sulfosäuren des Benzidins ausfindig zu machen, um aus ihnen neue substantive Azofarbstoffe darzustellen. Im Jahre 1883 gelang ihm dies in weitgehendster Weise; er hatte gefunden, dass bei der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Benzidin bei höherer Temperatur ausser der schon früher von ihm entdeckten Benzidindisulfosäure (diese Berichte XIV, 300) eine Benzidintri- und tetrasulfosäure, sowie eine Mono- und Disulfosäure des Benzidinsulfons entsteht, und ausfindig gemacht, dass speciell die Benzidinsulfonsulfosäuren prachtvolle directfärbende Azofarbstoffe liefern.

Das Verfahren zur Darstellung dieser Sulfosäuren, sowie der Farbstoffe daraus wurde dann am 5. December 1883 im Auftrag von Griess von den Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co. in Deutschland unter No. 27954 zu Patent angemeldet.

Als zahlreiche Versuche angestellt wurden, diese Erfindung der technischen Verwerthung zugängig zu machen, ergaben sich speciell bei der Darstellung der Benzidinsulfondisulfosäure derartige Schwierigkeiten, dass es den Anschein hatte, als ob auch diese Erfindung, ebenso wie das erste Azofarbstoffpatent, das Griess in Deutschland unter No. 3224 vom 12. März 1879 ertheilt erhielt, technisch werthlos bleiben sollte, zumal kurze Zeit darauf, und zwar zuerst der Farbstoff aus Tetrazodiphenyl und Salicylsäure unter dem Namen »Chrysamin« von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. als erster direct färbender gelber Farbstoff und dann derjenige mit Naphtionsäure von der Actien-Gesellschaft für Anilinfabrikation zu Berlin unter dem Namen »Congo« als erster substantiver, rother Farbstoff in den Markt gebracht wurde.

Die Ausbeuten an Benzidinsulfondisulfosäure, der werthvollsten aller Benzidinsulfosäuren, waren nämlich nach dem Verfahren des oben genannten Patentes anfänglich so gering (kaum 5 pCt.), dass es unmöglich schien, die aus ihr darstellbaren schönen Azofarbstoffe zu gewinnen.

Doch die Hoffnungen für die technische Verwerthung der Griess'schen Erfindung belebten sich auf's neue, als es uns gelang, die Muttersubstanz der Benzidinsulfonsulfosäuren, das Benzidinsulfon (D. R.-P. No. 33088) aufzufinden, seine quantitative Bildung zu beobachten und zu zeigen, wie dasselbe ziemlich glatt in Sulfosäuren übergeführt werden kann.

Damit waren zwar die Schwierigkeiten für die Uebertragung dieser Reaction in den Grossbetrieb noch nicht beseitigt. Viele Versuche sind nöthig gewesen, um diese Frage definitiv zu lösen, aber endlich ist es doch gelungen, und in Kurzem werden Farbstoffe dieser Gruppe, welche die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. unter dem Namen »Sulfonazurine« in den Handel bringen, den

hohen Werth dieser ersten, dem Gebiet der Tetrazofarbstoffe entstammenden Erfindung zeigen, leider zu spät, um Peter Griess die Befriedigung seines unermüdlichen Schaffens auch in technischer Hinsicht zu gewähren.

Inzwischen stellten wir dann noch die bis dahin unbekannte Benzidinmonosulfosäure (D. R.-P. No. 38664), sowie die dem Benzidin homologen Tolidinmono- und disulfosäuren (D. R.-P. No. 44779) und Tolidinsulfonmono- und disulfosäuren (D. R.-P. No. 44784) her.

Wenn auch viele unserer Versuche noch der analytischen Belege bedürfen, die zu erbringen dem Techniker leider die Zeit und Musse fehlt, so will ich doch nicht länger mit der Publikation zögern und theile daher nachstehend unsere beiderseitigen Beobachtungen mit.

I. Benzidinmonosulfosäure.

Schon 1881 (diese Berichte XIV, 300) hat der eine von uns gefunden, dass man beim Erhitzen von Benzidin mit der doppelten Menge rauchender Schwefelsäure in einem Oelbade auf etwa 170° neben der bekannten Benzidindisulfosäure eine geringe Menge einer anderen, damals für isomer mit dieser gehaltenen Sulfosäure erhält, die aus Salzsäure in Täfelchen krystallisirt, ein in kaltem Wasser schwer lösliches Barytsalz bildet und im Gegensatz zur Benzidindisulfosäure eine im Wasser leicht lösliche Tetrazoverbindung besitzt. Diese Verbindung ist, wie die Analyse lehrt, nicht eine Benzidindisulfosäure, sondern eine Benzidinmonosulfosäure.

Besser und in grösserer Ausbeute bildet sich dieselbe dann (D. R.-P. No. 38664 vom 17. Februar 1886 der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co.), wenn man an Stelle der rauchenden Schwefelsäure zur Vermeidung der Entstehung jener, später zu beschreibenden Benzidinsulfonsulfosäure, eine grössere Menge, ca. 6 Theile monohydratische Schwefelsäure anwendet und diese längere Zeit, ca. 1½ bis 2 Stunden auf Benzidinsulfat bei 170° einwirken lässt, oder Benzidinsulfat in wenig heisser monohydratischer Schwefelsäure (1½ bis 2 Theile) löst und in diese Lösung, bei einer Temperatur, die die Bildung der Sulfonsulfosäure ausschliesst, bei ca. 160—170° so lange rauchende Schwefelsäure langsam eingiesst, bis die Sulfurirung erfolgt ist (bis eine Probe der Schmelze sich in Alkali löst). Man giesst die Sulfurirungsmasse auf Eis, filtrirt nach ca. 12stündigem Stehen die sich ausscheidende Sulfosäure ab, löst den Rückstand in Alkali, filtrirt abermals, um etwa nicht sulfurirtes Benzidin zu entfernen und scheidet aus dem Filtrat die Benzidinmonosulfosäure behufs Trennung derselben, von den gleichzeitig mitgebildeten höher sulfurirten Sulfosäuren durch Hinzufügen von Essigsäure ab. Auf diese Weise erhält man einen grauweissen klein-krystallinischen

Niederschlag, der durch mehrmaliges Wiederholen dieser Operation und schliessliches Hinzufügen von Essigsäure zu der kochenden verdünnten ammoniakalischen Lösung in meist vierseitigen Blättchen ausfällt.

Am besten entsteht aber die Benzidinmonosulfosäure (D. R.-P) No. 44779 vom 10. Januar 1888 der Farbenfabriken vormals Friedr. Bayer & Co.), wenn man das saure, schwefelsaure Benzidin kürzere Zeit in einem Backofen auf Temperaturen bis 220° erhitzt. Je nach der Länge des Erhitzens und der Höhe der Temperatur erhält man grössere oder geringere Mengen der gleichzeitig mit entstehenden Benzidinsulfosäure. Folgende Vorschrift hat sich als die beste bewährt.

Man rührt 1 Theil Benzidinsulfat mit Wasser zu einem dünnen Brei an und setzt dann eine $1^1/_2$ Mol. äquivalente Menge monohydratischer Schwefelsäure, mit Wasser ebenfalls verdünnt, hinzu, rührt gut durcheinander und dampft zur Trockne. Darauf pulverisirt man das gebildete saure schwefelsaure Benzidin, breitet es auf Emailleblechen in dünnen Schichten aus und erhitzt diese in einem Luftbade auf ca. 170°. Nach ungefähr 24stündigem Erhitzen wird die zusammengesinterte, schwarz gefärbte Masse gemahlen, mit Alkali extrahirt und in der oben beschriebenen Weise weiter verarbeitet.

Die Benzidinmonosulfosäure ist selbst in kochendem Wasser nur äusserst schwer löslich und so gut wie ganz unlöslich in Alkohol und Aether. Sie ist geschmacklos. Beim Erhitzen in einem Probirrohr zersetzt sie sich unter Bildung von etwas Benzidin, welches sich verflüchtigt unter Hinterlassung von Kohle. Sie krystallisirt ohne Wasser.

Benzidinmonosulfosäurechlorhydrat,

$$C_6H_3NH_2.(SO_3H)$$
$$C_6H_4NH_2(HCl)$$

Dasselbe wird erhalten, wenn man die freie Säure in heisser Salzsäure löst, die auf einen Theil gewöhnlich starker Salzsäure ungefähr 3 Theile Wasser enthält. Bei nachherigem Erkalten der Lösung scheidet sie sich in grauweissen Warzen fast vollständig aus. Beim Behandeln mit kochendem Wasser verliert sie die Salzsäure wieder und es verbleibt die freie Benzidinmonosulfosäure. Wurde das Benzidinmonosulfosäurechlorhydrat im Luftbade auf 150° erhitzt, so trat kein Gewichtsverlust ein.

0.376 g über Aetzkalk getrockneter Substanz gaben 0.1755 g Chlorsilber.

	Berechnet für $C_6H_3NH_2(SO_2OH)$ $C_6H_4NH_2(HCl)$	Gefunden
HCl	11.85	11.87 pCt.

Benzidinmonosulfosaures Baryum,

$$\begin{pmatrix} C_6H_3NH_2 \,.\, SO_3 \\ C_6H_4 \,.\, NH_2 \end{pmatrix}_2 Ba + 5H_2O.$$

Es wurde durch Kochen der freien Säure mit kohlensaurem Baryt dargestellt, ist ziemlich leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt daraus beim Erkalten zum grössten Theile wieder aus und zwar aus concentrirter Lösung in kleinen Nadeln und aus verdünnter in schmalen Blättchen. Die kochend gesättigte Lösung erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallbrei.

I. 0.347 g lufttrockenes Salz verlor bei 180° C. 0.041 g Wasser.

II. 0.413 g ebenso behandelt, verloren 0.0495 g Wasser.

III. 0.307 g bei 180° C. getrocknet gaben 0.106 g Baryumsulfat.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	Gefunden II.
Ba	20.66	20.30	— pCt.
$5H_2O$	11.95	11.78	11.99 »

Löst man Benzidinmonosulfosäure in Alkali auf, fügt zu der Lösung Eis, setzt überschüssige Salzsäure hinzu und lässt so lange eine Lösung von Natriumnitrit zufliessen, bis Jodstärkepapier blau gefärbt wird, so bildet sich die Tetrazoverbindung der Benzidinmonosulfosäure als eine im Wasser leicht lösliche Substanz, welche im Gegensatz und zum Unterschied von der Benzidindisulfosäure, die eine im Wasser sehr schwer lösliche Tetrazoverbindung (Anhydrid) besitzt, im Wasser leicht löslich ist.

Lässt man diese Tetrazoverbindung auf Phenole (Naphthole) und deren Sulfo- oder Carbonsäuren in alkalischer, auf Amine (Naphtylamine) oder deren Sulfosäuren am besten in essigsaures Natron enthaltende Lösung einwirken, so erhält man gelbe, rothe bis blaurothe Farbstoffe, welche sich, soweit sie aus unsulfurirten Phenolen oder Aminen hergestellt sind, im Wasser sehr schwer löslich, soweit sie den Sulfosäuren dieser Producte entstammen, in Wasser sehr leicht löslich erweisen, ungebeizte Baumwolle im alkalischen Bade färben und meist mehr blauroth als diejenigen aus Tetrazodiphenyl, aber nicht so blauroth als diejenigen aus Tetrazodiphenyldisulfosäure sind.

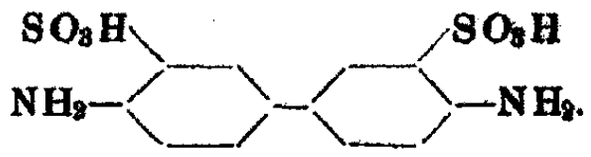
II. Benzidinmetadisulfosäure.

Diese, von dem Einen von uns bereits (diese Berichte XIV, 300) beschriebene Säure bildet sich am einfachsten, wenn man an Stelle der rauchenden Schwefelsäure gewöhnliche Schwefelsäure anwendet, oder saures Benzidinsulfat mit oder ohne Zusatz von Schwefelsäure längere Zeit auf höherer Temperatur erhitzt. Als bestes Verfahren zur Darstellung empfiehlt sich folgendes:

1 Theil Benzidinsulfat wird in derselben Weise wie bei der Darstellung der Benzidinmonosulfosäure mit ca. 2 Theilen Schwefelsäure ca. 36—48 Stunden auf 210° C. erhitzt und in der oben angegebenen Weise von der gleichzeitig mit ihr in geringer Menge entstehenden Monosulfosäure getrennt; man erhält dann bis zu 90 pCt. reine Benzidindisulfosäure.

Die Eigenschaften dieser längst bekannten Benzidindisulfosäure sind bereits beschrieben, und erübrigt es daher nur noch bezüglich der aus ihrer Tetrazoverbindung darzustellenden Azofarbstoffe zu bemerken, dass diese eine geringere Verwandtschaft zur vegetabilischen Faser als diejenigen der Monosulfosäure besitzen und blauer als diese färben.

Da die Benzidinorthodisulfosäure, deren Constitution als solche bekannt ist, da sie aus der Metanitrobenzolsulfosäure durch alkalische Reduction und Umlagerung dargestellt wird, sich sehr wesentlich und zumal in den Farbstoffen von der aus Benzidin zu erhaltenden Disulfosäure unterscheidet — die Farbstoffe aus der Tetrazoverbindung der Benzidinorthodisulfosäure färben ungebeizte Baumwolle überhaupt nicht —, so wird sie wahrscheinlich folgende Constitution haben:



Hier sei noch auf den charakteristischen Unterschied des Benzidins und der aus seiner Tetrazoverbindung darzustellenden Azoverbindungen in ihrem Verhalten gegen Schwefelsäure aufmerksam gemacht.

Während nämlich Benzidin durch rauchende Schwefelsäure nur bei höherer Temperatur, oberhalb 100—120° sulfurirt wird, bilden die aus Tetrazodiphenyl und Naphtylaminen darstellbaren Azoverbindungen schon durch Behandeln mit rauchender Schwefelsäure in der Kälte Sulfosäuren, und zwar geht dann die Sulfogruppe auffallenderweise nicht zuerst in das meist leichter zu sulfurirende, zur Combination benutzte Amin, sondern in den Benzidinrest. So erhält man z. B. durch Einwirken von rauchender Schwefelsäure in der Kälte auf die aus Tetrazodiphenyl und 2 Molekülen Betanaphtylamin darzustellende, im Wasser unlösliche Azoverbindung eine Mono- bezw. Disulfosäure, deren Sulfogruppen im Benzidinrest sich befinden und die identisch ist mit demjenigen Azofarbstoff, der entsteht, wenn man Benzidinmono- bezw. Disulfosäure auf Betanaphtylamin einwirken lässt.

Benzidintrisulfosäure,

$$\begin{matrix} C_6H_3NH_2(SO_3H)_2 \\ C_6H_3NH_2 . SO_3H \end{matrix} + 2H_2O.$$

Wird schwefelsaures Benzidin mit viel monohydratischer Schwefelsäure längere Zeit auf 180—190° erhitzt oder in eine auf 160—170° warme Lösung von Benzidinsulfat in wenig monohydratischer Schwefelsäure rauchende Schwefelsäure eingegossen und so lange erhitzt, bis eine Probe mit Wasser nur noch einen geringen Niederschlag von Benzidindisulfosäure liefert, so bildet sich ein Gemisch von Benzidintri- und Benzidintetrasulfosäure. Giesst man die Sulfurirungsmasse in Wasser, und zwar ungefähr die fünffache Menge der angewandten Schwefelsäure, so scheidet sich die Benzidindisulfosäure aus, während die Benzidintri- und -Tetrasulfosäure in Lösung bleibt. Man filtrirt ab und neutralisirt das Filtrat behufs Entfernung der vorhandenen Schwefelsäure und Trennung der beiden Sulfosäuren mit Baryumcarbonat. Es bilden sich so die Barytsalze der Benzidintri- und Benzidintetrasulfosäure, von denen das erstere in Wasser leicht, das letztere dagegen in kaltem Wasser schwer löslich ist, und auf diese Weise leicht von einander getrennt werden können.

Die Benzidintrisulfosäure wird aus ihrer ziemlich concentrirten heissen wässerigen Lösung durch Zusatz von starker Salzsäure in zarten, weissen glänzenden Blättchen ausgeschieden. Obwohl sie schon von kaltem Wasser sehr leicht aufgenommen wird, so ist sie doch an feuchter Luft nicht zerfliesslich. Dampft man ihre wässerige Lösung genügend ein, so erstarrt dieselbe beim nachherigen Erkalten zu einem Brei von mikroskopisch kleinen Nädelchen. Namentlich in starkem Alkohol ist sie nur wenig löslich und wird daraus durch Aether wieder gefällt. Beim Erhitzen für sich erleidet sie vollständige Verkohlung unter Entwickelung von schwefliger Säure.

Krystallwasserbestimmung der durch Salzsäure aus der wässerigen Lösung abgeschiedenen Säure.

I. 0.4915 g lufttrocken verloren bei 105° C. 0.035 g Wasser.
II. 1.7125 g, ebenso behandelt, verloren 0.127 g Wasser.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	Gefunden II.
$2H_2O$	7.83	7.12	7.42 pCt.

Benzidintrisulfosaures Baryum,

$$\left(\begin{matrix} C_6H_3NH_2(SO_3)_2 \\ C_6H_3NH_2SO_3 \end{matrix}\right)_2 3Ba + 12H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt in kleinen, weissen, undeutlichen Prismen, welche in der Regel warzenförmig vereinigt sind. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und schwer in kaltem. Aus der concentrirten wässerigen Lösung wird es durch Alkohol gefällt.

I. 0.225 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.033 g Wasser.
II. 0.8555 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.125 g Wasser.
I. 0.192 g bei 200° getrocknet gaben 0.107 g Baryumsulfat.
II. 0.7305 g gaben ebenso 0.401 g Baryumsulfat.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden I.	II.
3 Ba	32.80	32.28	32.25 pCt.
12 H_2O	14.70	14.67	14.61 »

Benzidintetrasulfosäure,

$$\left.\begin{matrix} C_6 H_2 NH_2 (SO_3 H)_2 \\ | \\ C_6 H_2 NH_2 (SO_3 H)_2 \end{matrix}\right\} + 6 H_2 O.$$

Was ihre Darstellung anbetrifft, so verweisen wir hier auf die Benzidintrisulfosäure, mit der sie meist im Gemenge entsteht und durch das Barytsalz leicht von ihr getrennt werden kann. Sie wird aus ihrer concentrirten, wässerigen Lösung durch Salzsäure in kleinen, weissen, glänzenden Nadeln abgeschieden, ist schon in kaltem Wasser sehr leicht löslich, aber ebenfalls in feuchter Luft nicht zerfliesslich. Auch selbst von starkem Alkohol wird sie gelöst; beim Erhitzen für sich verkohlt sie.

I. 0.363 g lufttrocken verloren bei 105° 0.0665 g Wasser.
II. 0.385 g ebenso behandelt, verloren 0.068 g.

Berechnet nach obiger Formel		Gefunden I.	II.
6 H_2O	17.81	18.32	17.66 pCt.

Benzidintetrasulfosaures Baryum,

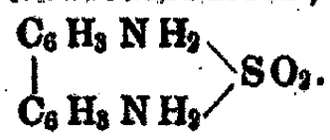
$$\left.\begin{matrix} C_6 H_2 NH_2 (SO_3)_2 \\ | \\ C_6 H_2 NH_2 (SO_3)_2 \end{matrix}\right\} Ba_2 + 8 H_2O.$$

Dieses Salz krystallisirt in weissen Nadeln, oder auch in kleinen Prismen. Es ist schwer löslich, selbst in heissem Wasser und unlöslich in Alkohol.

I. 0.7905 g lufttrocken, verloren bei 200° C. 0.123 g Wasser.
II. 0.566 g ebenso behandelt, verloren 0.0900 g Wasser.
III. 0.6625 g bei 200° C. getrocknet gaben 0.394 g Baryumsulfat.

Berechnet für obige Formel		Gefunden I.	II.
8 H_2O	15.69	16.19	15.90 pCt.
Ba	35.4	34.9	— »

Benzidinsulfon,



Wird Benzidinsulfat mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen unterhalb 120° erhitzt, so bildet sich das Benzidinsulfon, für dessen Darstellung wir folgendes Verfahren empfehlen.

1 Theil schwefelsaures Benzidin wird in überschüssige rauchende Schwefelsäure von 20 pCt. Anhydridgehalt langsam eingetragen und im Wasserbade so lange erhitzt, bis alles Benzidin verschwunden ist und eine Probe der Schmelze nach dem Versetzen mit Natronlauge aus ihrem Filtrat kein Benzidin in den charakteristischen Blättchen mehr auskrystallisiren lässt. Man giesst darauf auf Eis und trennt nach etwa 12stündigem Stehen das abgeschiedene schwefelsaure Benzidinsulfon von der überschüssigen Schwefelsäure durch Filtriren.

Um das Sulfon rein darzustellen und es von etwaigen geringen Mengen unveränderten Benzidins oder mitentstandenen Sulfosäuren zu trenen, kocht man das grauweisse Sulfat mit Natronlauge, extrahirt den sich unlöslich abscheidenden eigelben Niederschlag mit kochendem Alkohol, löst ihn darauf in heisser verdünnter Salzsäure, filtrirt abermals und fällt die Base mit Natronlauge aus. Man erhält dann das neue Sulfon als einen reinen, gelben Niederschlag, der aus äusserst kleinen, lebhaft gelben, krystallwasserfreien Nädelchen besteht, die selbst in kochendem Wasser fast ganz unlöslich sind und sich weder in heissem Alkohol oder Aether, noch in Benzol auflösen. Das Benzidinsulfon ist fast ganz geschmacklos und schmilzt oberhalb 350° C. zu einem braungelben Oel, das nicht ohne Zersetzung destillirbar ist. Seine Analyse liefert die folgenden Resultate.

I. 0.2125 g bei 130° C. getrocknet geben 0.4595 g Kohlensäure und 0.0855 g Wasser.

II. 0.107 g gaben nach Carius 0.1000 g Baryumsulfat.

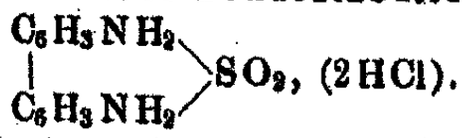
III. 0.156 g gaben 14.5 ccm Stickstoff von 0° C. und bei 760 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
C_{12}	58.53	58.94 pCt.
H_{10}	4.07	4.47 »
N_2	11.38	11.68 »
S	13.01	12.82 »
O_2	13.01	— »
	100.00.	

Das Benzidinsulfon besitzt nur schwachbasische Eigenschaften, was sich daraus ergiebt, dass seine Salze schon durch Behandeln mit viel Wasser wieder in freie Base und Säure zerfallen. Starke Kalilauge und concentrirte Salzsäure zeigen auch in höherer Temperatur

keine Einwirkung. Durch rauchende Schwefelsäure wird es zwischen 130 und 160° C. in die unten beschriebene Mono- und Disulfosäure übergeführt; bis auf etwa 200° C. damit erhitzt wird es zum grössten Theil verkohlt und nur eine geringe Menge davon verwandelt sich in Sulfosäure des Benzidins.

Salzsaures Benzidinsulfon,

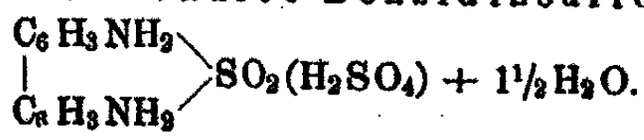


Es krystallisirt aus verdünnter, heisser Salzsäure, in welcher es ziemlich leicht löslich ist in fast ganz weissen, zarten Blättchen. Durch Zusatz von Wasser wird es sofort stark gefärbt, in Folge der Wiederabscheidung der Base.

I. 0.232 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 0.2065 g Chlorsilber.
II. 0.138 g, wie vorher getrocknet, gaben 0.122 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
2HCl	22.88	22.64	22.48 pCt.

Schwefelsaures Benzidinsulfon,



Dasselbe krystallisirt in weissen, in der Regel aber etwas grau gefärbten Nadeln, oder schmalen langen Blättchen, die in etwas Schwefelsäure enthaltendem Wasser selbst in der Siedehitze nur schwer löslich sind und sich in Salzsäure haltendem Wasser leichter auflösen. Beim Erwärmen mit schwefelsäurefreiem Wasser zersetzt sich das Salz sofort wieder in seine näheren Bestandtheile. Die nachstehende Analyse zeigt, dass die dazu verwendete Probe noch etwas ungebundene Schwefelsäure enthielt.

0.553 g lufttrocken verloren bei 110° C. 0.043 g Wasser.
0.510 g bei 110° getrocknet gaben 0.359 g Baryumsulfat.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
H_2SO_4	28.49	29.61 pCt.
$1^1/_2H_2O$	7.28	7.77 »

Das Platindoppelsalz liefert dunkelgelbe, kleine, schmale, in Wasser unlösliche Blättchen.

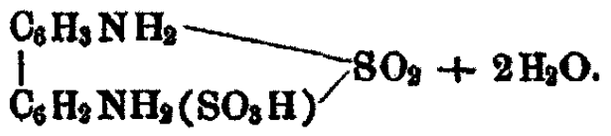
Wird das Benzidinsulfon mit Natron unter gutem Rühren bei 180° C. verschmolzen, so tritt nach folgender Gleichung: $C_{12}H_{10}N_2SO_2 + 2NaOH = C_{12}H_{11}N_2(ONa) + Na_2SO_3$ Reaction ein und es bildet sich Mono-oxy-Benzidin, als eine grauweisse Base, welche in Wasser

sehr schwer, in Natronlauge sehr leicht löslich ist und in Wasser schwerlösliche, schwefelsaure und salzsaure Salze besitzt. Dieselbe wird am besten aus der angesäuerten Schmelze durch Versetzen mit Soda isolirt.

Um zu sehen, ob sich aus dem Benzidinsulfon durch Entfernen der beiden Amidogruppen das Diphenylensulfon bildet, welches zuerst von Stenhouse (Ann. Chem. Pharm. 156, 332) und dann von Gräbe (Ann. Chem. Pharm. 174, 185) durch Oxydation des Diphenylsulfids dargestellt worden ist, und ob beide Substanzen identisch sind, wurde eine wässerige Lösung des salzsauren Benzidinsulfons mit der berechneten Menge Nitrit versetzt und auf diese Weise bei Gegenwart von Salzsäure in das in Wasser schwer lösliche, braune, amorphe Tetrazodiphenylsulfon übergeführt. Durch Behandeln dieser Tetrazoverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure bildet sich die in Wasser ebenfalls schwer lösliche Hydrazinverbindung als ein in kleinen gelben Nädelchen krystallisirender Körper, welcher nach dem Kochen mit Kupfervitriol unter Entweichen von Stickstoff eine, in kleinen zarten Nädelchen krystallisirende indifferente Substanz liefert, die sich in allen ihren Eigenschaften mit dem Diphenylensulfon von Stenhouse und Gräbe identisch erwies. Sie war in Wasser unlöslich, löste sich aber in Aether und heissem Alkohol leicht auf und krystallisirte beim Erkalten des letzteren in langen, farblosen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 228° C. (Stenhouse giebt 230 an) lag.

Was nun die aus dem Benzidinsulfon darstellbaren Azofarbstoffe anbetrifft, so unterscheiden sich dieselben sehr wesentlich von denen des Benzidins und der Benzidinsulfosäuren durch ihre ausserordentlich blaue Nuance. Während Tetrazodiphenyl mit Alphanaphtionsäure das unter dem Namen »Congo« bekannte directfärbende Roth liefert, giebt das Tetrazodiphenylsulfon mit derselben Naphtylaminsulfosäure ein klares Violett, mit $\alpha_1 - \alpha_2$-Naphtolsulfosäure, im Gegensatz zum Tetrazodiphenyl, welches mit derselben den unter dem Namen Azoorseillin bekannten bordeauxroth färbenden Farbstoff liefert, ein stumpfes Blau.

Benzidinsulfonmonosulfosäure,



$$\begin{matrix} C_6H_3NH_2 \\ | \\ C_6H_2NH_2(SO_3H) \end{matrix} \diagdown\!\!\diagup SO_2 + 2H_2O.$$

Wird Benzidinsulfon mit rauchender Schwefelsäure auf Temperaturen über 100° C. erhitzt, so bilden sich je nach Dauer der Einwirkung, Höhe der Temperatur und Stärke der Säure, nacheinander die verschiedenen Benzidinsulfonsulfosäuren und zwar die Mono-, Di-, Tri- und Tetrasulfosäure.

Da nun sowohl die Tri- wie die Tetrasulfosäure des Benzidinsulfons im kalten Wasser löslich ist und erst auf Zusatz von Kochsalz zu derselben ausgefällt werden kann, die Löslichkeit der Mono- und Disulfosäuren des Sulfons aber eine sehr geringe ist, so verfährt man zur Darstellung und Trennung dieser Säuren am besten in der Weise, dass man, nachdem die Sulfurirung beendet ist, die Sulfurirungsmasse auf Eis giesst, das Gemenge der sich nach einigem Stehen ausscheidenden Mono- und Disulfosäuren abfiltrirt und aus dem Filtrat die Tri- und Tetrasulfosäure aussalzt. Den Filterrückstand löst man darauf in Natronlauge auf, filtrirt etwa unverändert gebliebenes Benzidinsulfon ab und säuert das Filtrat mit Essigsäure an. Die Benzidinsulfonmonosulfosäure fällt darauf nach einigem Stehen aus, während aus dem Filtrat die Disulfosäure durch Ansäuern mit Schwefel- oder Salzsäure, wobei ein grosser Ueberschuss von Säure zu verwenden ist, isolirt werden kann.

Durch Herstellung der Kalk- oder Natronsalze und Krystallisiren derselben lassen sich dann die verschiedenen Säuren rein halten.

Was nun die Benzidinsulfonmonosulfosäure anbetrifft, so ist dieselbe nur sehr schwer in heissem Wasser löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten nahezu wieder vollständig in kleinen, hellgelben Nädelchen ab. Von Alkohol wird sie nur spurenweise aufgenommen. Ihr Geschmack ist anfangs bitter, später süsslich. Wie die Benzidinmonosulfosäure, zeigt sie die charakteristische Eigenschaft, aus den verdünnten Lösungen ihrer Salze auf Zusatz von Essigsäure in einer gelben, grünlichen, gallertartigen Form ausgefällt zu werden.

Krystallwasserbestimmung.

Hierzu wurde die aus ihrer sehr verdünnten, kochenden, ammoniakalischen Lösung durch Salzsäure in kleinen Nädelchen ausgefällte Säure verwendet.

0.287 g zwischen Fliespapier getrocknet verloren bei 160° C. 0.027 g Wasser.

Berechnet für obige Formel		Gefunden
$2H_2O$	9.94	9.41 pCt.

Benzidinsulfonmonosulfosaures Calcium,

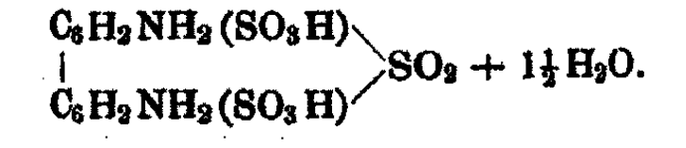
$$\left(\begin{array}{l} C_6H_3NH_2 \\ | \\ C_6H_2NH_2SO_3 \end{array}\!\!>\!SO_2\right)_2 Ca + 8\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Es krystallisirt in kleinen, gelben, häufiger zu Klümpchen vereinigten Nädelchen, ist leicht löslich in heissem und schwer in kaltem Wasser und wird von kochendem Alkohol ziemlich leicht aufgenommen.

I. 0.456 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.083 g Wasser.
II. 0.408 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.076 g Wasser.
I. 0.373 g bei 200° C. getrocknet gaben 0.072 g Calciumsulfat.

Berechnet für obige Formel		Gefunden I.	II.
Ca	5.80	5.67	— pCt.
$8\frac{1}{2}H_2O$	18.15	18.20	18.63 »

Benzidinsulfonmonosulfosaures Baryum,



$+ 3\frac{1}{2}H_2O$.

Es krystallisirt wie das vorige Salz in kleinen, zu Klümpchen vereinigten Nädelchen, die aber mehr goldgelb gefärbt und im Wasser viel schwerer löslich sind.

0.445 g zwischen Fliesspapier getrocknet verloren bei 200° C. 0.0345 g Wasser.

0.4105 g gaben bei 200° C. getrocknet 0.1025 g Baryumcarbonat.

Berechnet für obige Formel		Gefunden
Ba	17.41	17.12 pCt.
$3\frac{1}{2}H_2O$	7.41	7.75 »

Wird die Benzidinsulfonmonosulfosäure auf bekannte Weise in ihre Tetrazoverbindung übergeführt, so bildet sich ein im Wasser unlöslicher, rothbrauner Niederschlag, der mit Aminen, Phenolen und deren Sulfo- und Carbonsäuren Farbstoffe liefert, welche nicht nur röther als diejenigen der Benzidinsulfondisulfosäure, sondern viel schwerer löslich sind.

Benzidinsulfondisulfosäure,

$+ 1\frac{1}{2}H_2O$.

Diese Säure, deren Darstellung deshalb sehr schwierig ist, weil gleichzeitig mit ihr bei der weiteren Sulfurirung der Benzidinsulfonmonosulfosäure grössere Mengen der Tri- und Tetrasulfosäure entstehen, ist ziemlich leicht löslich in heissem, säurefreiem Wasser. Lässt man die heisse gesättigte Lösung erkalten, so erstarrt sie stets zu einer gelblichen Gallerte, scheidet sich aber beim kochenden Eindampfen ihrer Lösungen in kleinen, hellgelben Nadeln oder Prismen aus. Aehnliche Krystalle entstehen auch, wenn man die heisse, wässrige Lösung der Säure mit verdünnter Salzsäure versetzt. In Alkohol ist sie nur schwer löslich und nahezu unlöslich in kalter Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure.

0.299 g bei 130° C. getrocknet gaben 0.3835 g Kohlensäure und 0.079 g Wasser.

0.1905 g bei 130° C. getrocknet gaben 0.330 g Baryumsulfat.

0.212 g durch Salzsäure aus der wässrigen Lösung gefällt, verloren bei 130° C. 0.0135 g Wasser.

0.457 g lufttrocken verloren bei 130° C. 0.0295 g Wasser.

	Berechnet nach obiger Formel	Gefunden I.	II.	
C_{12}	35.47	34.98	—	pCt.
H_{10}	2.46	2.94	—	»
N_2	6.90	—	—	»
S_3	23.64	23.79	—	»
O_6	31.53	—	—	»
	100.00			
$1\frac{1}{2}H_2O$	6.24	6.37	6.50	pCt.

Benzidinsulfondisulfosaures Calcium,

$$\left(\begin{matrix} C_6H_2NH_2SO_3 \\ | \\ C_6H_2NH_2SO_3 \end{matrix}\right)SO_2\ Ca + 7\,H_2O.$$

Es ist leicht löslich in heissem Wasser, schwer in kaltem und unlöslich in Alkohol. Beim raschen Krystallisiren erhält man es in gelben Nadeln, beim langsamen aber in der Regel in länglich-rhombischen Blättchen.

0.599 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.135 g Wasser.

	Berechnet nach obiger Formel	Gefunden
$7\,H_2O$	22.11	22.54 pCt.

Benzidinsulfondisulfosaures Baryum,

$$\left(\begin{matrix} C_6H_2NH_2SO_3 \\ | \\ C_6H_2NH_2SO_3 \end{matrix}\right)SO_2\ Ba + 4\tfrac{1}{2}H_2O.$$

Dasselbe krystallisirt in Nadeln oder sehr kleinen Prismen, mitunter auch in Wärzchen. Selbst in kochendem Wasser ist es nur schwer löslich; von Alkohol wird es garnicht aufgenommen.

0.849 g lufttrocken verloren bei 200° C. 0.095 g Wasser.

0.754 g bei 200° C. getrocknet gaben 0.319 g Baryumsulfat.

	Berechnet nach obiger Formel	Gefunden
Ba	25.33	24.85 pCt.
$4\frac{1}{2}H_2O$	11.22	11.19 »

Benzidinsulfondisulfosaures Natron.

Dasselbe ist sehr leicht in heissem, schwer in kaltem Wasser löslich und krystallisirt aus den erkaltenden, concentrirten Lösungen in langen, gelben, dichten Nadeln.

Wird das benzidinsulfondisulfosaure Natron in bekannter Weise diazotirt, so scheidet sich die Tetrazoverbindung dieser Sulfondisulfosäure als ein hellgelb gefärbter voluminöser Niederschlag ab, der nach längerem Stehen in eine pulverige, wie es scheint, anhydritische Form übergeht.

Lässt man diese Tetrazoverbindung auf Naphtole und deren Sulfosäuren einwirken, so erhält man blauroth bis violette Farbstoffe. Combinirt man dieselbe mit Naphtylaminen und deren Sulfosäuren, so erhält man rothe bis blauviolette Farbkörper, und bringt man sie endlich mit alkylirten und phenylirten Naphtylaminen zusammen, so erhält man ausserordentlich werthvolle, rothviolette bis prachtvoll indigoblaue Azofarbstoffe, welche nicht nur die Eigenthümlichkeit haben, Baumwolle direct ohne Beizen anzufärben, sondern auch auf Wolle durch längeres Kochen unter Hinzufügen von Glaubersalz absolut walkechte Blau's zu geben, und unter dem Namen Sulfon-Azurine bekannt sind.

Was nun die Tri- und Tetrasulfosäuren des Benzidinsulfons anbetrifft, so sind dieselben zwar von uns dargestellt und isolirt, aber einer genauen Prüfung bisher nicht unterworfen worden.

Tolidin- und Tolidinsulfonsulfosäuren.

Ebenso wie das Benzidin, verhält sich auch das Orthotolidin (Schultz, Diese Berichte XVII, 467) gegen concentrirte Schwefelsäure, Schwefelsäure-Monohydat oder rauchende Schwefelsäure; und zwar bildet es mit ersteren beiden Säuren die Tolidin-mono und disulfosäure, mit rauchender Schwefelsäure aber Tolidinsulfon und Tolidinsulfon-mono- und disulfosäure. Das Verfahren zur Darstellung dieser Producte ist dasselbe wie bereits oben beim Benzidin beschrieben.

Wird Ortho-tolidin als saures Sulfat gebacken, so bildet sich ein Gemenge von Mono- und Disulfosäure, welches sich ebenfalls durch Versetzen mit Essigsäure trennen lässt. Die so gewonnene Tolidinmonosulfosäure ist in kaltem und heissem Wasser gleich schwer löslich und bildet nur schwer krystallisirende Salze. Eine Wasserbestimmung des Barytsalzes, das in krystallinischen Krusten erhalten wurde, ergab bei 150° C. getrocknet:

Ber. für $4\,H_2O$	Gefunden
16.68	16.85 pCt.

Ebenso wie die Tetrazoverbindung der Benzidinmonosulfosäure, ist auch diejenige der Tolidinmonosulfosäure im Wasser leicht löslich.

Im Gegensatz dagegen zur Tolidinmonosulfosäure und auch zur Benzidindisulfosäure ist die Disulfosäure des *o*-Tolidins in heissem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten der gesättigten Lösungen in zarten, weissen Nädelchen ab. Die Salze dieser Säure sind in heissem und kaltem Wasser nicht schwer löslich und krystallisiren daraus meist und zwar das Natronsalz in Würfeln, das Kalksalz in silberglänzenden glimmerartigen Blättchen, das Barytsalz in Nadeln. Von allen drei Salzen wurden Krystallwasserbestimmungen ausgeführt und gaben dieselben folgende Resultate:

I. 0.5654 g des Natronsalzes verloren bei 100° C. getrocknet 0.0664 g und bei 150° C. 0.0816 g Wasser, was bei 100° C. 3 Moleküle und bei 150° C. 4 Moleküle Krystallwasser entspricht.

	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	11.50	11.74 pCt.
$4H_2O$	14.75	14.43 «

II. 0.4866 g des Calciumsalzes verloren bei 150° C. getrocknet, 0.0886 g Wasser, entsprechend 5 Moleküle Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
$5H_2O$	18.0	18.20 pCt.

III. 0.3530 g des Barytsalzes verloren bei 150° C. 0.0332 g Wasser, entsprechend 3 Moleküle Wasser.

	Berechnet	Gefunden
$3H_2O$	9.62	9.46 pCt.

Ebenso wie die Tetrazoverbindung der Benzidindisulfosäure ist auch diejenige der Tolidindisulfosäure im Wasser unlöslich.

Mit rauchender Schwefelsäure, und zwar am besten unter Anwendung starker rauchender Schwefelsäure, bildet sich aus dem *o*-Tolidinsulfat ebenso leicht wie beim Benzidin, das Tolidinsulfon als eine grünlichgelb gefärbte amorphe Base, welche sich in den Eigenschaften ihrer Salze nur sehr wenig vom Benzidinsulfon unterscheidet. (D. R.-P. No. 44784.)

Weit schwieriger dagegen bilden sich die Mono- und Disulfosäuren dieses Sulfons, die einer näheren analytischen Prüfung noch nicht unterzogen wurden.

Elberfeld, im Juli 1889.

---

448. Walther Hempel: Ueber die directe Gewinnung von krystallisirter Soda und Chlor aus Kochsalz mittelst des elektrischen Stromes.

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

Auf meine Veranlassung hat Herr Johann Fogh in meinem Laboratorium »die chemischen Vorgänge bei der Elektrolyse von wässerigen Chloridlösungen« einer eingehenden experimentellen Prüfung unterworfen und die erlangten Resultate zu einer Dissertation (Jena) benutzt. Als wichtigstes Ergebniss dieser Arbeit ist die Erkenntniss zu betrachten, dass es nicht zweckmässig ist, Metallchloride so zu zerlegen, dass sich leicht lösliche, chemische Verbindungen bilden, weil dann der elektrische Strom die gebildeten Producte, wenn sie sich bis zu einem gewissen Grade angehäuft haben, immer wieder zersetzt. Dies ist z. B. der Fall bei der Zerlegung des Chlornatriums unter Bildung von Natriumhypochlorit, oder bei Anwendung eines Diaphragmas unter Zersetzung in Chlor und Aetznatron. Fogh hat gezeigt, dass es jedoch wohl möglich ist, die Zersetzung von Chloriden unter vollständiger Ausnutzung des Stromes durchzuführen, wenn dabei schwerlösliche Körper entstehen. So lässt sich Chlorkalium und Chlornatrium in die entsprechenden Chlorate überführen. Es lässt sich unter Anwendung eines Diaphragmas Chlorcalcium und Chlormagnesium in Chlor und feste Oxydhydrate spalten.

Da kohlensaures Natron und Natriumbicarbonat in einer gesättigten Lösung von Kochsalz schwerlöslich sind, so kam ich auf den Gedanken zu versuchen, ob sich nicht unter Einleiten von Kohlensäure Kochsalz direct in Soda und Chlor umsetzen liess. Diese Versuche wurden zu Anfang des Jahres 1889 gemacht vor der Veröffentlichung des Patentes von J. Marx (D. R. P. 46318), ohne dass ich von demselben irgend welche Kenntnisse hatte.

Marx hat sich einen Apparat patentiren lassen, in welchem unter Anwendung von aus Gittern oder Geflechten und Flüssigkeitsschichten gebildeten Diaphragmen, unter Einleitung von Kohlensäure, die Chloride der Alkalien in Chlor und Bicarbonate zerlegt werden sollen. Das gebildete Bicarbonat soll durch Vermischen mit gleichzeitig hergestellter Aetznatronlösung in Monocarbonat übergeführt werden. Er giebt ausdrücklich an, dass durch Zusatz von Kalk vermieden werden soll, dass die gleichzeitig eingeleitete Kohlensäure durch seine Flüssigkeitsdiaphragmen in die Anodenkammer diffundire.

Meiner Meinung nach kann die Wirkung von flüssigen Diaphragmen nur eine sehr mangelhafte sein, so dass der eigentliche Zweck dieser Einrichtung nicht erreicht wird.

Es ist mir gelungen, das von Marx angestrebte Ziel in anderer Weise sehr vollständig zu erreichen. Ich habe die Sache nicht eher

publicirt, weil ich erst ein Urtheil haben wollte über eine etwaige praktische Verwerthung.

Meine Versuche haben gezeigt, dass es nicht nur möglich ist, unter Einleitung von Kohlensäure, Kochsalz in Chlor und Natriumbicarbonat zu zerlegen, sondern dass man sogar den Process so führen kann, dass sich einerseits Chlor, andererseits krystallisirte Soda bilden.

Zu meinen ersten Versuchen habe ich Thonzellen als Diaphragmen benutzt, es zeigte sich jedoch, dass dieselben sich sehr bald so verstopfen, dass der ganze Process ausserordentlich verlangsamt wird. Ebenso unbrauchbar erwiesen sich Pergamentpapier und thierische Haut, weil dieselben auf die Dauer der gleichzeitigen Einwirkung von Chlor und den Alkalien nicht zu widerstehen vermögen.

Asbestpappe, ohne besondere Vorsichtsmaassregeln gebraucht, wurde nach einigen Tagen so weich, dass der geringste Flüssigkeitsdruck eine Durchlöcherung derselben hervorrief.

Fig. 1.

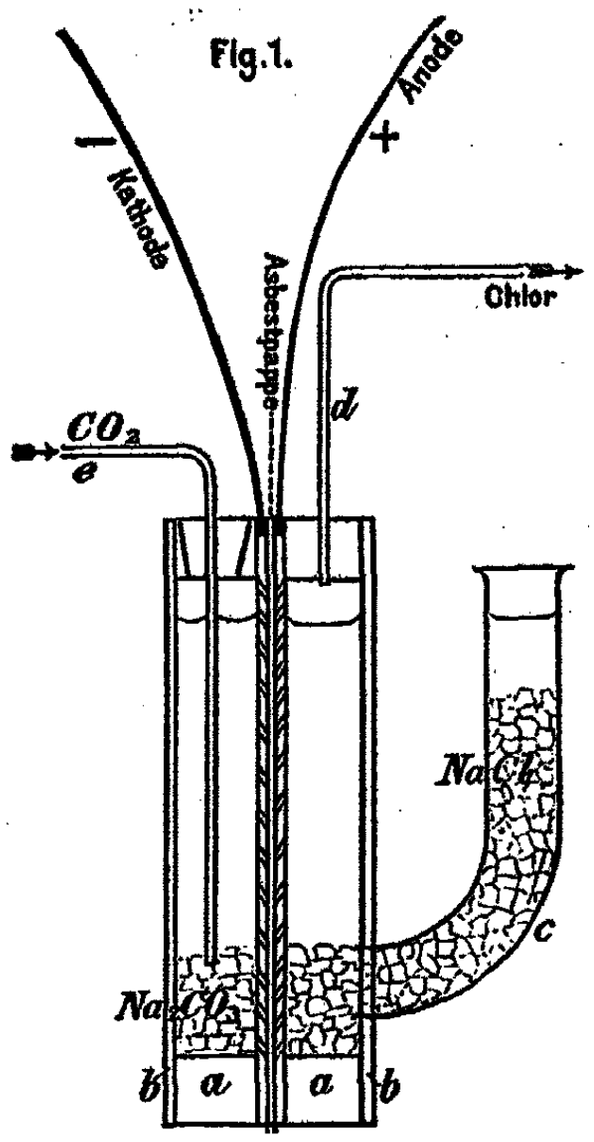


Fig. 2.

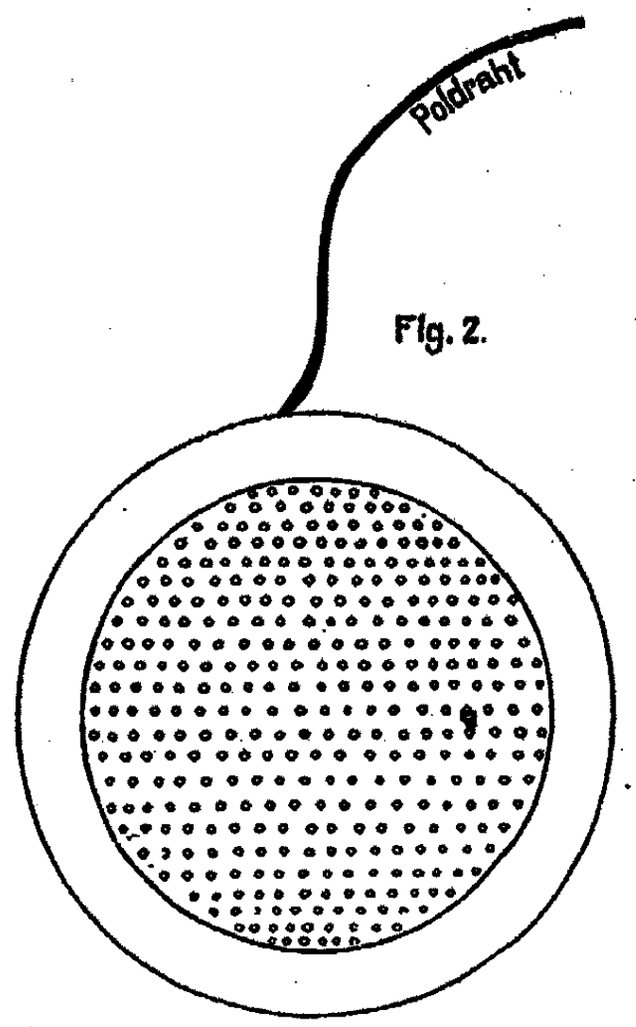


Fig. 1 zeigt die Anordnung des Apparates, mittelst welchem es möglich ist, den fraglichen Process durchzuführen; derselbe hat den Vorzug, dass er sich leicht in jeder Grösse würde ausführen lassen. Als Kathode dient ein durchlochtes Eisenblech, als Anode eine durch-

lochte, dünne Kohlenscheibe. Die Löcher sind etwa 4 Millimeter weit und schief nach oben gebohrt, so dass Gasblasen leicht nach oben entweichen können. Beide Elektroden sind kreisförmig, der Rand ist etwa 3 Centimeter breit undurchlocht, um an der so gebildeten Ringfläche die Abdichtung zu ermöglichen (Fig. 2). Als Diaphragma dient eine Scheibe aus gewöhnlicher Asbestpappe, welche direct zwischen die Eisen- und Kohlenplatte geklemmt wird. Diese Anordnung bietet einerseits den grossen Vortheil, dass die Elektroden einander auf weniger als 1 Millimeter Entfernung genähert werden können, der elektrische Widerstand der Flüssigkeit daher fast verschwindend klein wird, dass andererseits die Asbestpappe eine so vollkommene Unterstützung erhält, dass ein Durchreissen durch den Flüssigkeitsdruck nicht mehr vorkommt. Nachdem der Apparat 8 Tage und Nächte in ununterbrochener Thätigkeit gewesen war, erwies sich das Diaphragma noch völlig brauchbar.

Mittelst zweier weiten Porzellanringe (a) und Glasscheibe (b) sind auf beiden Seiten der Elektroden Kammern gebildet. Das Ganze wird durch Schraubzwingen zusammengehalten, welche in der Zeichnung weggelassen sind. Die Abdichtung zwischen Glas, Porzellan, Eisen und Kohle erfolgt durch ganz dünne Gummiringe.

In die Glasscheibe, welche die Anodenkammer begrenzt, ist unten ein Loch gebohrt, in welches mittelst eines Gummiringes eine gut hineinpassende, gebogene weite Glasröhre (c) gesteckt ist.

Ein schwaches Glasrohr (d), welches in ein Loch des Porzellanringes der Anodenkammer passt, führt das gebildete Chlor ab. Der Porzellanring der Kathodenkammer hat oben eine weite Oeffnung, welche einerseits die Einführung eines Rohres zum Einleiten der Kohlensäure (e), andererseits das Herausnehmen der ausgeschiedenen krystallisirten Soda gestattet.

Führt man nur durch das Rohr c der Anodenkammer, so oft als nöthig, frisches Kochsalz in Stücken zu, und ersetzt man das mit der Soda abgeschiedene Wasser, so arbeitet der Apparat continuirlich, es scheidet sich ganz reine Soda und fast chemisch reines Chlor ab.

Obgleich der Process der Zersetzung in der Siedehitze besser geht, so ist es doch zweckmässig, bei gewöhnlicher Temperatur zu arbeiten, weil die Löslichkeit der Soda sonst eine zu grosse ist.

Es sei besonders hervorgehoben, dass man die ganze Kathodenkammer aus Eisen herstellen kann, vorausgesetzt, dass man sie nur überall leitend mit dem Strom verbunden hat.

Der Apparat braucht eine Spannung von 3.2 Volt zur Zersetzung des Kochsalzes und 2.5 Volt zur Ueberwindung des Polarisationsstromes, welchen die in der mit Chlor gesättigten Kochsalzlösung stehende Kohlenplatte mit der mit Soda gesättigten Kochsalzlösung stehenden Eisenplatte hervorruft. Die Gesammtspannung war dem-

nach 5.7 Volt. Der Polarisationsstrom hatte nur eine ganz wenig geringere Spannung, wenn man beide Elektroden aus Kohle machte.

Bei einer Stromstärke von 1.73 Ampère, die mit gewöhnlichen Bunsenelementen erzeugt waren, wurden 0.980 g Chlor pro Stunde abgeschieden.

Eine Pferdestärke zu 680 Volt Ampère gerechnet, würde der Apparat mit Dynamomaschinen betrieben, 64.5 g Chlor und 259.8 g $Na_2CO_3 + 10 H_2O$ pro Pferdestärke und Stunde abgeschieden haben.

Das Chlor wurde durch Auffangen in Jodkaliumlösung und Titriren des ausgeschiedenen Jodes bestimmt, die angegebene Sodamenge ist dem Chlor äquivalent berechnet.

---

449. Walther Hempel: Ueber die Bestimmung des Phosphors im Phosphorzinn.

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

Wegen der unlöslichen Verbindung, welche die Phosphorsäure mit dem Zinnoxyd eingeht, bietet die Analyse des Phosphorzinns besondere Schwierigkeiten. Der gebräuchliche Weg der Analyse der Phosphormetalle, indem man dieselben in Königswasser löst und mit Schwefelwasserstoff fällt, führt nicht zum Ziel, weil immer ganz erhebliche Quantitäten von Phosphor in dem Schwefelwasserstoffniederschlag als phosphorsaures Zinnoxyd mit abgeschieden werden, wie nachfolgende Beleganalysen lehren. Phosphorzinn lässt sich jedoch mit Leichtigkeit analysiren, wenn man dasselbe nach Art des Wöhlerschen Chloraufschlusses bei der Fahlerzanalyse mit Chlor behandelt, das gebildete Zinnchlorid und Phosphorpentachlorid in etwa 10 ccm concentrirter Salpetersäure auffängt. Spült man die Apparate mit einer Mischung von 1 Theil concentrirter Salpetersäure und 2 Theilen Wasser nach, so fällt keine Spur von Zinnoxyd aus. In der so erhaltenen Lösung lässt sich die Phosphorsäure mit Molybdänsäuremischung in der gewöhnlichen Weise direct fällen und bestimmen. Nimmt man verdünntere Salpetersäure, so fällt 1 Theil der Phosphorsäure mit dem Zinnoxyd aus, die Resultate werden zu niedrig.

Ein Phosphorzinn ergab nach alter Methode

0.05 und 0.12 pCt. Phosphor

nach der oben beschriebenen

1.7 und 1.6 pCt. Phosphor.

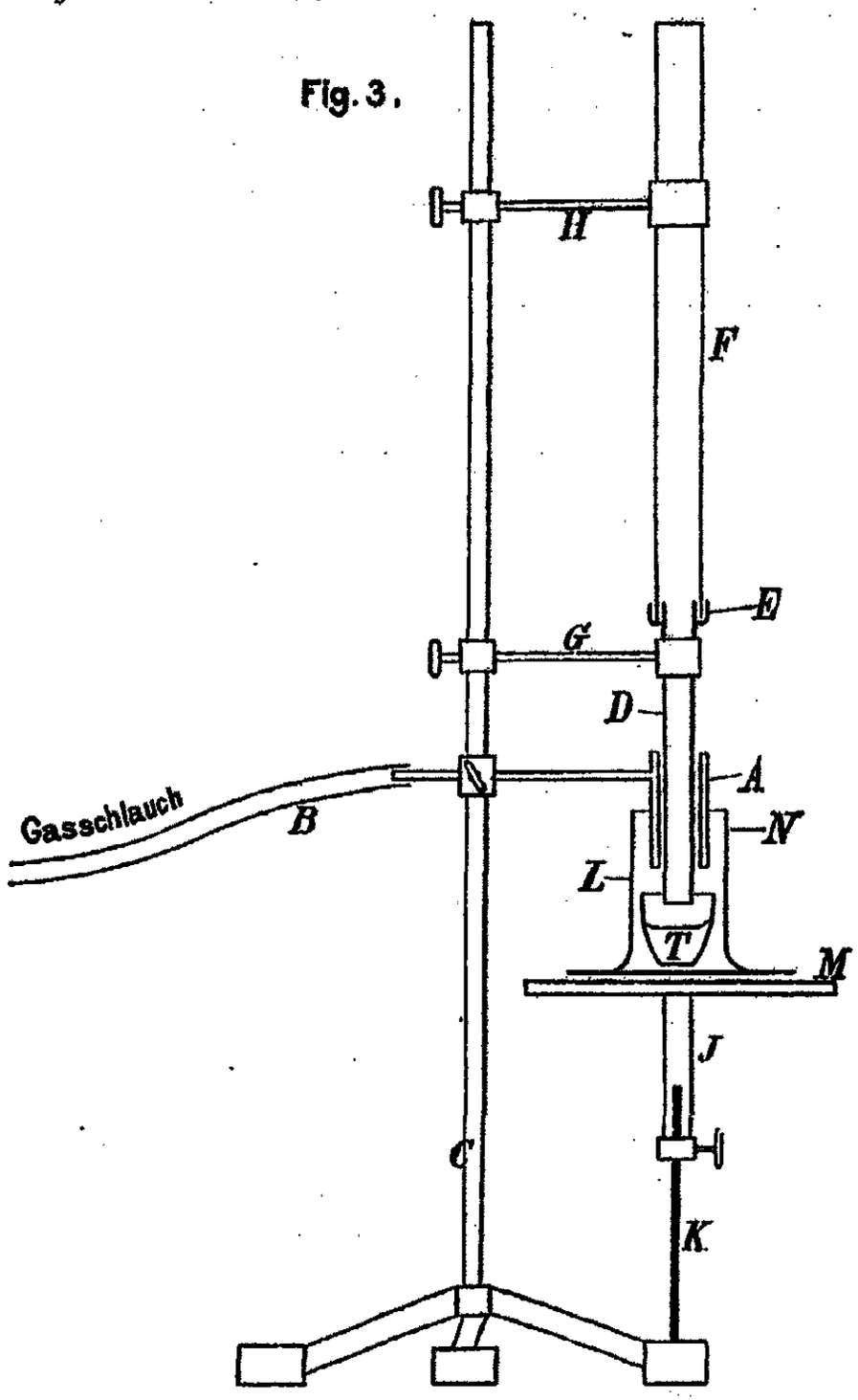
---

450. Walther Hempel: Ueber einen Abdampfapparat, welcher für ganz kleine Gefässe die Anwendung der Oberhitze gestattet.

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

In einer früheren Abhandlung[1]) habe ich eine Einrichtung beschrieben, welche unter Anwendung eines Siemens'schen Regenerativbrenners die Benutzung der Oberhitze zum Abdampfen von Flüssigkeiten gestattet. Der Apparat hat sich zum Concentriren grosser

Fig. 3.



Massen von Flüssigkeit sehr bewährt, ist aber natürlich unpraktisch, wenn es sich darum handelt ganz geringe Quantitäten in kleinen Gefässen zu verdampfen. Fig. 3 zeigt eine billige, einfache Construction,

[1]) Diese Berichte XXI, 900.

welche unter Verbrauch sehr geringer Mengen von Gas in Platintiegeln, kleinen Schalen oder Gläsern abzudampfen ermöglicht:

Einem umgekehrt aufgestellten sehr grossen Argandbrenner A wird durch einen Gummischlauch B das Leuchtgas zugeführt. An dem Zuführungsrohre ist eine Schraubenmuffe, welche auf und ab bewegt werden kann. Der Argandbrenner ist entweder ganz und gar aus Porzellan oder aus Speckstein mit Metallfassung hergestellt. Wendet man Porzellan an, so muss man um ein Springen desselben zu vermeiden, beim Anwärmen die Vorsicht gebrauchen, dass man zu Anfang nur ganz kleine Flammen benutzt. Ein zersprungener Brenner thut übrigens seine Dienste eben so gut wie ein ganzer, wenn man denselben mit Platindraht an der fraglichen Stelle zusammenbindet. Als Kitt zwischen Metall und Speckstein verwendet man ein Gemisch von Wasserglas und feingepulvertem Braunstein in einem Verhältniss, dass die ganze Masse sich gut streichen lässt.

Durch die innere Höhlung des Argandbrenners geht ein kurzes Porzellanrohr D, welches oben in einen Kopf ausläuft, in welchem sich eine Rinne E befindet. Das Porzellanrohr wird unterhalb des Kopfes durch einen verstellbaren Ringhalter G getragen. In die Rinne E ist ein als Schornstein dienendes Glasrohr F gesteckt, welches durch einen zweiten Ringhalter H unterstützt wird. Unterhalb des Brenners lässt sich ein eiserner Teller M mittelst der Hülse J auf dem senkrecht stehenden Stab K beliebig auf- und abbewegen und feststellen. Ein umgekehrtes Becherglas L, dessen Boden abgesprengt ist, dient zur Regulirung des Luftzutrittes.

Um nun z. B. in einem Platintiegel T eine Flüssigkeit abzudampfen, verfährt man wie folgt:

Man stellt zunächst Porzellanrohr D und Glasrohr F so hoch, dass sich das untere Ende des ersteren etwa in der Mitte des Argandbrenners befindet, dann zündet man das Gas an und regulirt den Gaszutritt so, dass nur ganz kleine Flammen entstehen. Hierdurch wird erreicht, dass sich der Brenner, das Porzellan und das Glasrohr stark erwärmen. Hierauf bringt man den mit der Flüssigkeit gefüllten Tiegel auf den Tragteller M zu stehen, wobei es zweckmässig ist unter den Tiegel ein Stück Asbestpappe zu legen, welches einerseits als schlechter Wärmeleiter wirkt, andererseits gestattet den Tiegel später genau gegen den Brenner durch Verschiebung der Pappe einzustellen. Ueber den Tiegel stülpt man das Becherglas L und schiebt dann das Ganze so hoch, dass der Tiegelrand etwa 7 Millimeter unter den Brenner zu stehen kommt. Hierauf senkt man das Porzellanrohr D bis beinahe auf den Spiegel der zu verdampfenden Flüssigkeit herab. Die Flamme wird so gezwungen unmittelbar über die Flüssigkeit wegzustreichen. Das Porzellanrohr kommt an seinem unteren Ende nach und nach zum dunkeln Rothglühen. Die Luft tritt am

obern Rande N des Becherglases und zwischen Argandbrenner und Porzellanröhren ein und wird dadurch nicht unerheblich vorgewärmt. Letzteres geschieht auch mit dem Gase. Entsprechend der Verdampfung schiebt man das Porzellanrohr weiter in den Tiegel hinein.

Da die mit den Flüssigkeitsdämpfen in Berührung kommenden Theile des Apparates ganz aus Porzellan oder Glas sind, so kann man in demselben die concentrirtesten Säuren verdampfen, ohne dass er angegriffen wird.

Das Aufschliessen von Thonen oder Fluoriden gelingt mit der grössten Leichtigkeit. Ein Verspritzen ist dabei unmöglich, da das Sieden von der Oberfläche aus erfolgt.

Will man mit dem Apparat eine Lösung von Kochsalz eindampfen, so erfolgt leicht beim ganz Trockenwerden der Kochsalzkrystalle durch Decrepitiren ein Verschleudern desselben. Man vermeidet dies, indem man in diesem Falle den Tiegel in eine kleine Porzellanschale mit Wasser stellt und durch Nachgiessen das verdampfende Wasser ersetzt. Der so zusammengestellte Apparat bildet dann ein Wasserbad mit Oberhitze.

Will man in einer Schale verdampfen, so lässt man das Becherglas L weg. Man stellt die Schale direct unter den Brenner.

O. Leuner, Mechaniker des Kgl. Polytechnikums zu Dresden, liefert diese Abdampfapparate.

---

451. Giacomo Ciamician und P. Silber: Untersuchungen über das Apiol.

[III. Abhandlung.]

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

In unserer letzten Mittheilung [1]) über diesen Gegenstand beschrieben wir einen phenolartigen Körper, den wir durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Apiolsäure unter Druck erhielten und als Dimethyläther eines Tetraoxybenzols,

$$C_6H_2\begin{cases}OH\\OH\\OCH_3\\OCH_3\end{cases},$$

auffassten. Wir schlagen nun vor, das vieratomige, den Grundkern des Apiols bildende Phenol mit dem Namen »Apionol« zu bezeichnen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2129.

Unser aus der Apiolsäure erhaltene Phenoläther würde also als »Dimethylapionol«, das »Apion« als »Dimethylmethylenapionol« zu benennen sein. Bisher gelang es uns noch nicht, das freie Apionol zu erhalten; im Nachfolgenden werden wir jedoch zeigen, dass die aus der Apiolsäure erhaltene phenolartige Verbindung wirklich der Methyläther eines vierwerthigen Phenols ist.

I. Dimethylapionol.

Bezüglich der Darstellung dieses Körpers aus Apiolsäure haben wir dem früher Erwähnten nur Weniges hinzuzufügen. Wir erhitzten in schwer schmelzbaren Röhren 2.5 g Apiolsäure mit 8 g Kalihydrat und 10 ccm Eitelalkohol während 4—6 Stunden auf 180°. Das vom Alkohol durch Erwärmen des Röhreninhaltes auf dem Wasserbade befreite Reactionsproduct wurde mit Wasser aufgenommen, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und mit Aether ausgezogen. Der durch einige Waschungen mit Wasser zum Zwecke der Entfernung etwa noch vorhandener Spuren von Schwefelsäure weiter behandelte Aetherauszug lässt nach Verdunsten des Lösungsmittels einen braunen, syrupartigen Rückstand, der aus einer kleinen Retorte auf dem Metallbade destillirt wurde.

Diese Destillation geht immer sehr schlecht von Statten, insofern der Retorteninhalt grosse Neigung zeigt, sich ganz plötzlich, namentlich wenn das Erhitzen nicht ganz gleichmässig von Statten geht, aufzublähen und überzusteigen. Die Ausbeute ist in jedem Falle gering: aus 7.5 g Apiolsäure erhielten wir durchschnittlich nur 2 g des Phenoläthers.

Das Dimethylapionol schmilzt bei 105—106° und siedet bei 298°. Den früher schon beschriebenen Reactionen wäre etwa Folgendes noch hinzuzufügen. Eine wässrige Dimethylapionollösung bleibt auf Zugabe von schwefelsaurem Eisenoxydul anfangs unverändert, nach einiger Zeit entsteht eine blaue Färbung. Neutrales essigsaures Blei bewirkt mit derselben Lösung eine gelatinöse, aus kleinen farblosen Blättchen bestehende Fällung, die nach längerer Zeit sich etwas bräunt. Salpetersaures Silber giebt einen aus mikroskopischen Nädelchen bestehenden Niederschlag, der jedoch, kaum entstanden, sogleich schwarz wird. — Löst man ein Kryställchen von Dimethylapionol auf einem Uhrglase in concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine gelbe Färbung, die Säurelösung färbt sich jedoch in kurzer Zeit intensiv roth und geht beim Erwärmen dann nach violett über.

II. Tetramethylapionol, $C_6H_2(OCH_3)_4$.

In unserer vorigen, oben erwähnten Mittheilung zeigten wir, dass das aus der Apiolsäure entstandene Phenol zwei Mal die Methoxylgruppe enthalten müsse, wir haben nun das Vorhandensein der beiden

freien Hydroxyle durch Darstellung und Analysiren einer Tetramethyl- und einer Dimethyldiacetylverbindung beweisen können.

Jodmethyl wirkt bei Gegenwart von Kalihydrat schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Dimethylapionol ein. Wir führten die Reaction in einem Rohre aus, welches ein Gemisch von 1 g Phenol mit 1 g feingepulvertem Kalihydrat, ferner 2 g Jodmethyl und 3 ccm Methylalkohol enthielt; das Gemisch der beiden letzteren Flüssigkeiten befand sich in einem kleinen Röhrchen und wurde nach dem Zuschmelzen des Rohres, in dem die Reaction von Statten gehen sollte, durch Neigen mit dem ersteren Gemisch erst in Berührung gebracht. Die Einwirkung begann sogleich unter Wärmeentwicklung; der Rohrinhalt färbte sich anfangs vorübergehend intensiv blau, nahm dann aber sehr bald unter Abscheidung von krystallinischem Jodkalium eine bräunliche Färbung an. Um die Reaction zu vollenden, erhitzten wir das Rohr noch ca. 4 Stunden im Wasserbade; es enthielt nach dieser Zeit eine gelbe Flüssigkeit und grosse Krystalle von Jodkalium. Wir nahmen den ganzen Rohrinhalt mit Wasser auf und destillirten ihn, nachdem wir wenig Kalihydrat zugesetzt hatten, mit Wasserdampf. Nach dem übergehenden Methylalkohol erscheint ein Körper, der schon im Kühlrohr in Form von weissen Nadeln erstarrt. Der so im Destillat erhaltene krystallinische Körper wurde filtrirt und aus heissem Wasser umkrystallisirt. Aus dem erhaltenen Filtrate liessen sich durch Ausziehen mit Aether weitere nicht unbeträchtliche Mengen des Körpers erhalten. Der neue Körper schmilzt bei 81° und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{14}O_4$
C	60.46	60.60 pCt.
H	7.33	7.07 »

Er ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, Aceton, er löst sich ebenfalls in Essigsäure, hingegen wenig in kaltem Wasser. Aus heissem Wasser scheidet er sich beim Erkalten in Form von weissen Nadeln ab. Löst man den Körper in concentrirter Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung, dieselbe nimmt beim Erwärmen eine braunrothe Färbung an; auf Zusatz von Wasser erfolgt keine Ausscheidung. Mit Salpetersäure erhält man eine gelbe Lösung.

Dass das Einwirkungsproduct von Jodmethyl auf Dimethylapionol wirklich 4 Methoxylgruppen enthält, bewiesen wir durch die directe Bestimmung der letzteren nach der bekannten Zeisel'schen Methode, die uns schon bei der Bestimmung der beiden Methoxylgruppen im Dimethylapionol und der Apiolsäure die besten Dienste geleistet hatte.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(OCH_3)_4$
$4(OCH_3)$	62.32	62.62 pCt.

Tetramethylapionol wird durch Salzsäure bei 100° unverändert gelassen; erhitzt man es hiermit bei höherer Temperatur, so entsteht Chlormethyl; es war uns indessen unmöglich, ein reines Product aus den phenolartigen Körpern, die bei der Zersetzung entstehen, zu fassen.

Löst man Tetramethylapionol in Eisessig und behandelt diese Lösung in der Wärme mit Brom, so erhält man auf Zusatz von Wasser einen öligen Körper, der nicht zum Erstarren zu bringen ist.

III. Dimethyldiacetylapionol, $C_6H_2(OCH_3)_2(O.C_2H_3O)_2$.

Wie wir schon oben erwähnten, haben wir die Formel des Dimethylapionols ausser durch die Existenz des Tetramethylapionols auch noch durch die einer Diacetylverbindung bestätigt.

Um diese letztere Verbindung zu erhalten, kochten wir während 3 Stunden 1 g Dimethylapionol mit 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g geschmolzenem essigsaurem Natrium. Das Reactionsproduct wurde nach dem Erkalten mit Wasser behandelt, filtrirt, ausgewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. In dieser Weise erhielten wir aus 1 g Dimethylapionol 1.38 g von der Acetylverbindung.

Nach der Gleichung:

$$C_6H_2(OH)_2(OCH_3)_2 + (C_2H_3O)_2O = H_2O + C_6(C_2H_3O_2)_2(OCH_3)_2$$

hätte die theoretische Ausbeute 1.49 g betragen müssen; eine Monacetylverbindung hätte hingegen nur 1.25 g erfordert. — Für die Analyse wurde das Rohproduct durch öfteres Krystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es wurden grosse, bei 144° schmelzende Krystalle erhalten, die bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{14}O_6$
C	56.59	56.69 pCt.
H	5.75	5.51 »

Diese Zahlen geben natürlich keinen Aufschluss über die Anzahl der in der neuen Verbindung enthaltenen Acetylgruppen. Um hierüber in's Klare zu kommen, war es indessen nicht nöthig, zu den für die directe Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen vorgeschlagenen Methoden seine Zuflucht zu nehmen, Methoden, die in unserem Fall uns übrigens wenig gute Resultate gegeben haben, schon aus dem Grunde, weil bei den Zersetzungen immer stark gefärbte Flüssigkeiten erhalten werden, die eine genaue Bestimmung erschweren, sondern es genügte in diesem Falle eine einfache Methoxylbestimmung nach der *Zeisel*'schen Methode. Die Monacetylverbindung des Dimethylapionols zeigt der entsprechenden Diacetylverbindung gegenüber einen beträchtlichen Unterschied im Methoxylgehalt.

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_2<^{(OCH_3)_2}_{(C_2H_3O_2)_2}$	Berechnet für $C_6H_2<^{(OCH_3)_2}_{(C_2H_3O_2)OH}$
OCH_3	24.13	24.41	28.77 pCt.

Dimethyldiacetylapionol ist löslich in Aether, in warmem Alkohol und Eisessig, wenig löslich hingegen in siedendem Wasser und unlöslich in kaltem. In concentrirter Schwefelsäure erfolgt bei gelindem Erwärmen farblose Lösung, erhitzt man dieselbe etwas stärker, so nimmt sie anfangs eine gelbe, dann braune Färbung an.

IV. Apionacrylsäure.

Aus Apiolaldehyd lassen sich leicht mit den Säuren der Fettsäurereihe nach der bekannten Perkin'schen Reaction Condensationsproducte erhalten. Wir haben unter Anwendung von Essigsäure- und Propionsäureanhydrid zwei der Zimmt- und Phenylcrotonsäure entsprechende Säuren erhalten, die wir als

Apionacrylsäure, $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2(CH:CH.COOH)$,

und

Apioncrotonsäure, $C_6H(O_2CH_2)(OCH_3)_2(CH:CCH_3.COOH)$,

bezeichnen möchten, ohne indess bestimmt über die Constitution des Säurerestes in letzterer uns für jetzt zu äussern.

Zur Darstellung der Apionacrylsäure kochten wir in einem Oelbad am Rückflusskühler während 8—10 Stunden ein Gemisch von 4 g Apiolaldehyd mit 20 g Essigsäureanhydrid und 4 g geschmolzenem essigsaurem Natrium. Nach dem Erhitzen erstarrt das Product zu einer krystallinischen Masse, die mit heissem Wasser zur Zersetzung des Essigsäureanhydrids behandelt wurde. Man erhält so in der wässrigen Flüssigkeit eine gelbe, harzige Masse, die filtrirt, gewaschen und mit einer warmen Lösung von kohlensaurem Natrium versetzt wurde. Letzteres löst die neue bei der Reaction entstandene Säure, während ein zum Theil verharzter, hauptsächlich aus unangegriffenem Apiolaldehyd bestehender Körper zurückbleibt. Die alkalische Lösung, welche noch zu weiterer Reinigung mit Aether geschüttelt wurde, wurde mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die neue Säure, so in Form einer gelben Fällung erhalten, wurde filtrirt, ausgewaschen, mehrmals aus wenig heissem Alkohol umkrystallisirt und stellte dann kleine, gelbe, verästelte, bei 196° schmelzende Nädelchen dar. Bei der Analyse erhielten wir folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{12}O_6$
C	56.92	57.14 pCt.
H	4.85	4.76 »

Die Apionacrylsäure ist nur wenig löslich in Aether und heissem Wasser, fast ganz unlöslich in kaltem Wasser, sie löst sich aber leicht in heissem Eisessig, Benzol und Alkohol. Die wässerige Säurelösung zeigt gegen Lakmus eine sehr schwach saure Reaction. In der Kälte löst sie sich in concentrirter Schwefelsäure unter Gelbfärbung, erhitzt man diese Lösung, so färbt sie sich nach einiger Zeit braun. Die

Ausbeute lässt sehr zu wünschen übrig, denn bei Anwendung von 7 g Apiolaldehyd erhielten wir nur 2.5 g von der neuen Säure, ferner hingegen aus dem in kohlensauren Alkalien löslichen Antheil mittels der Bisulfitverbindung 3 g unangegriffenen Aldehyds.

Apionacrylsäure löst sich in Ammoniak, das Ammoniaksalz zersetzt sich indessen leicht beim Abdampfen auf dem Wasserbade unter Abscheidung von freier Säure. — Das Natronsalz stellten wir durch Kochen einer Lösung von kohlensaurem Natron mit einem Ueberschuss von Säure dar; nach dem Erkalten filtrirten wir und dampften die Lösung auf dem Wasserbade ein. Eine Lösung des krümlichen, in Wasser leicht löslichen Salzrückstandes verhielt sich in folgender Weise zu den verschiedenen Salzlösungen:

Chlorbaryum gab eine weisse gelatinöse Fällung. Dieselbe löst sich in siedendem Wasser und scheidet sich beim Erkalten in Form einer voluminösen, aus kleinen weissen, um einen Punkt gruppirten Nädelchen bestehenden Masse wieder ab.

Chlorcalcium bewirkte eine weisse, pulverförmige, in heissem Wasser lösliche Fällung.

Das aus Wasser umkrystallisirte Salz erhält man in Form mikroskopischer Nädelchen, es ist weit löslicher als das Barytsalz.

Mit schwefelsaurer Magnesia erhält man keine Fällung.

Schwefelsaures Zink giebt eine weisse, käsige Fällung.

Salpetersaures Nickel: ein hellgrüner Niederschlag.

Salpetersaures Kobalt: ein flockiger, rosiger Niederschlag.

Eisenchlorid bewirkt eine voluminöse rothbraune Fällung.

Mit schwefelsaurem Kupfer erhält man einen voluminösen hellgrünen Niederschlag.

Salpetersaures Silber giebt eine leicht gelb gefärbte, in siedendem Wasser fast ganz unlösliche Fällung.

Essigsaures Blei: eine weisse, käsige Fällung.

Quecksilberchlorid: einen käsigen Niederschlag.

V. Apioncrotonsäure.

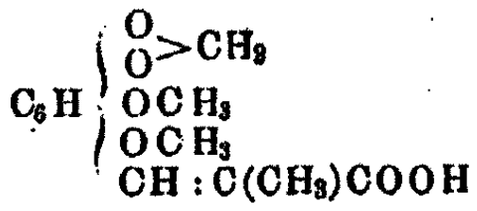
Diese Säure stellten wir hauptsächlich zu dem Zweck dar, um durch Abspaltung von Kohlensäure zu einer dem Apiol oder Isapiol isomeren oder identischen Verbindung zu gelangen. Unsere Versuche hatten bisher nicht den erwünschten Erfolg; wir hoffen indessen, unsern Zweck bei Abänderung der Bedingungen zu erreichen.

Die Apioncrotonsäure stellten wir dar, indem wir in einem Oelbade am Rückflusskühler 6 g Apiolaldehyd mit 6 g geschmolzenem, propionsaurem Natron und 30 g Propionsäureanhydrid während 8—10 Stunden auf 170° erhitzten. Das beim Abkühlen fest gewordene Reactionsproduct wurde zur Zerstörung des Anhydrids mit heissem Wasser behandelt, wobei eine krystallinische gelbe Masse zurückblieb.

Dieselbe abfiltrirt und ausgewaschen wurde mit kohlensaurem Natron behandelt. Hierbei löst sich die neue Säure, während ein harziger, Apiolaldehyd enthaltender Rückstand hinterbleibt. Das alkalische, zur Vorsicht noch weiter mit Aether behandelte Filtrat giebt nach genügender Concentration durch Eindampfen beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine weisse, voluminöse Fällung, die aus Alkohol sich leicht umkrystallisiren lässt. Auf diese Weise wurden leicht gelb gefärbte, bei 209° schmelzende Nadeln erhalten, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{14}O_6$
C	58.53	58.65 pCt.
H	5.34	5.26 »

Bezüglich der Constitution dieser Säure müssen wir uns noch jeder weiteren Aeusserung enthalten; verliefe indessen die Reaction zwischen Apiolaldehyd, Propionsäureanhydrid und propionsaurem Natron in analoger Weise wie jene mit dem Benzaldehyd, so käme dem erhaltenen Product folgende Constitution:



zu, die Säure wäre dann richtiger als Apionmethacrylsäure anzusprechen.

Die Apioncrotonsäure, oder vielleicht richtiger Apionmethacrylsäure, ist fast ganz unlöslich in Wasser, auch in warmem, sie löst sich in Aether sowie in heissem Alkohol und heisser Essigsäure und scheidet sich aus letzteren Lösungsmitteln zum grossen Theil beim Erkalten in Form von schwach gelb gefärbten Nädelchen wieder ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe, erwärmt man diese Lösung, so wird sie dunkel blaugrün. Die Ausbeute ist vortheilhafter wie die bei Darstellung der Apionacrylsäure: Aus 6 g Apiolaldehyd erhielten wir 3.8 g der neuen Säure.

Das Natronsalz erhielten wir durch Lösen von überschüssiger Säure in heisser kohlensaurer Natronlösung. Nach dem Abkühlen filtrirt und eingedampft, wurde eine weisse, in Wasser leicht lösliche Salzmasse erhalten.

Das Barytsalz bildet sich in Form einer weissen Fällung beim Versetzen von obiger Natronsalzlösung mit Chlorbaryum. Aus Wasser umkrystallisirt stellt es ein Haufwerk von verfilzten Nädelchen dar.

Das Kalksalz, $[(C_{13}H_{13}O_6)_2Ca + 5H_2O]$, stellten wir dar durch Umsetzung zwischen dem Natronsalz und Chlorcalcium. Es ist

nur wenig löslich in kaltem Wasser; aus heissem scheidet es sich beim Abkühlen in breiten farblosen Nadeln ab, die bei 100° ihr Krystallwasser verlieren und hierbei sich gelb färben. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für $C_{26}H_{26}O_{12}Ca + 5H_2O$	für $C_{26}H_{26}O_{12}Ca$
H_2O	13.59	—	13.64	— pCt.
Ca	—	6.75	—	7.02 »

Das Magnesiumsalz fällt auf Zusatz von schwefelsaurer Magnesia zum Natronsalz in Form eines farblosen krystallinischen Niederschlags; es ist bedeutend löslicher in Wasser als das Kalk- und Barytsalz; in wässriger verdünnterer Lösung scheidet es sich besonders leicht beim Reiben der Gefässwände mit einem Glasstab in Form kleiner sternförmig gruppirter Nadeln ab.

Das Silbersalz, $[C_{13}H_{13}O_6Ag]$, wie auch die weiter unten beschriebenen Salze aus dem Natronsalz mit salpetersaurem Silber erhalten, ist ein weisser gelatinöser, in Wasser sehr wenig löslicher Niederschlag. Ueber Schwefelsäure getrocknet, verwandelt es sich in eine hornartige harte Masse, die beim Erhitzen zu einer schwarzen Flüssigkeit schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{13}O_6Ag$
Ag	28.84	28.95 pCt.

Das Zinksalz: eine weisse käsige Fällung; aus Wasser umkrystallisirt: sternförmig gruppirte Nädelchen.

Das Kupfersalz: ein grüner, in siedendem Wasser wenig löslicher Niederschlag.

Das Nickelsalz: eine weissliche Fällung.

Das Kobaltsalz: eine rosenrothe Fällung.

Das Eisensalz: ein rostbrauner Niederschlag.

Wie wir schon oben erwähnten, versuchten wir aus der Apioncrotonsäure durch Abspaltung von Kohlensäure zu einer Verbindung von der Zusammensetzung des Apiols zu gelangen:

$$C_{13}H_{14}O_6 - CO_2 = C_{12}H_{14}O_4.$$

Zu dem Behuf destillirten wir das Kalksalz mit Aetzkalk und erhielten hierbei einen Körper, der aus Alkohol gereinigt in weissen bei 83° schmelzenden Nadeln krystallisirt, jedoch nicht die procentische Zusammensetzung des Apiols besitzt. Wir werden nun versuchen, in derselben Weise, wie wir von der Apiolsäure zum Apion gelangten, die Abspaltung der Kohlensäure durch Erhitzen der Apioncrotonsäure mit verdünnter Schwefelsäure zu bewirken. — Bei dieser Gelegenheit möchten wir noch bemerken, dass wir bei der Destillation des apiolsauren Kalks mit Aetzkalk ein Gemisch von zum Theil mit Wasserdämpfen flüchtigen Substanzen erhielten, über deren Zusammensetzung

wir indessen noch nichts Bestimmtes angeben können. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige Antheil krystallisirt aus Alkohol in breiten, bei 71—72° schmelzenden Nadeln und gab bei der Analyse Zahlen, welche auf die Formel »$C_9H_8O_5$« hinzudeuten scheinen.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_5$
C	55.09	55.10 pCt.
H	4.86	4.08 »

Es ist möglich, dass dieser Körper eine der bei 83° schmelzenden aus der Apioncrotonsäure erhaltenen Verbindung ähnliche Constitution besitzt.

VI. Einwirkung von Salpetersäure auf Apiolsäure.

In einer im vorigen Jahre in diesen Berichten [1]) gemachten Mittheilung erwähnten wir kurz einer Nitroverbindung, die wir leicht durch Einwirkung von Salpetersäure auf Apiolsäure erhalten, über deren Zusammensetzung wir damals indessen noch nicht mit Sicherheit uns äussern konnten. Jüngst hat nun Herr Alessandro Dian im Universitätsinstitut zu Padua, unter Aufsicht des Einen von uns, das Studium dieser Verbindung wieder aufgenommen und ist zu folgendem Resultat gelangt. — Die Nitroverbindung wurde in der schon früher angegebenen Weise dargestellt, indem nach und nach eine Lösung von 4 g Apiolsäure in Eisessig (50 ccm) in 100 ccm abgekühlter Salpetersäure (1.40) eingetragen wurde. Nach dem Giessen der Lösung in Wasser wurde eine gelbe Fällung erhalten, die nach sehr häufigem Krystallisiren anfangs aus gewöhnlichem, dann aus wässerigem Alkohol schöne gelbe, am Licht etwas veränderliche Nadeln vom Schmelzpunkt 117—118° lieferte. Die Analyse dieses Körpers führte zu der Formel: »$C_9H_8N_2O_8$«.

	Gefunden				Ber. für $C_9H_8N_2O_8$
C	39.50	39.71	39.86	—	39.71 pCt.
H	3.66	3.29	3.47	—	2.94 »
N	—	—	—	10.68	10.29 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, in den Alkalien und deren kohlensauren Verbindungen. Sie löst sich in Aether, in Alkohol und Essigsäure.

Die oben erwähnte Formel wäre die eines Dinitroapions:

$$C_6(NO_2)_2\begin{cases} O \\ O \end{cases}\!>CH_2 \qquad \begin{matrix} OCH_3 \\ OCH_3 \end{matrix}$$

und wenn man in Betracht zieht, dass das Apion durch Erhitzen der Apiolsäure mit verdünnter Schwefelsäure entsteht, ferner dass die

[1]) Diese Berichte XXI, 2132, 2133.

Apiolsäure mit Brom in essigsaurer Lösung Dibromapion liefert, so scheint die Annahme, dass dem bei 117—118° schmelzenden Körper die Constitution eines Dinitroapions zukomme, nicht unwahrscheinlich.

Wir werden das Studium dieser Verbindung, von der ausgehend wir zum Diamidoapion und dann vielleicht zu einem Derivat des Hexaoxybenzols zu gelangen hoffen, im neuen Semester wieder aufnehmen.

Wir möchten zum Schluss noch bemerken, dass die von Ginsberg [1]) aus dem Isapiol erhaltene Nitroverbindung, die nach seinen Angaben bei 116° schmilzt, möglicherweise identisch mit dem Dinitroapion sein könnte. Der von uns dann aus dem Apiolaldehyd [2]) erhaltene, bei 137—138° schmelzende Körper würde wahrscheinlich ein Mononitroderivat des Apiolaldehyds vorstellen.

Padua und Rom, im Juli 1889.

---

452. Giacomo Ciamician und P. Silber: Ueber einige Derivate des Dichlormaleïnimids.

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

In einer vorläufigen Mittheilung [3]) haben wir vor einiger Zeit auf die Analogie des Dichlormaleïnimids mit dem Chloranil hingewiesen, indem wir in der Kürze einige experimentelle Thatsachen, welche diese Analogie hervortreten zu lassen geeignet wären, erwähnten. Die damals nur beiläufig erwähnten Reactionen beschreiben wir im Nachfolgenden ausführlicher.

I. Einwirkung von Kaliumnitrit auf Dichlormaleïnimid.

Wir fassen hier nochmal kurz zusammen, was wir schon früher über diese Reaction mittheilten. Beim Behandeln einer wässrig alkoholischen Lösung von Dichlormaleïnimid mit Kaliumnitrit, färbt sich die Flüssigkeit gelb und es scheidet sich unter Gasentwicklung die neue Verbindung in Form eines pulverförmigen Niederschlages ab, der sich durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser leicht weiter reinigen lässt. Der so erhaltene neue Körper ist die **Kaliumverbindung des Nitrooxymaleïnimids**,

$$C_4(\overset{\beta}{O}K)(\overset{\beta}{N}O_2)(\overset{\alpha\alpha}{O_2})NH,$$

wie aus den Analysen hervorging.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1192.
[2]) A. a. O.
[3]) Diese Berichte XXII, 33.

	Gefunden	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	19.89 »

Dieses Salz besteht aus kleinen wasserfreien schwach nach gelb hin gefärbten Krystallen, die in siedendem Wasser löslich beim Erkalten sich fast völlig wieder abscheiden. Auf dem Platinblech erhitzt verpuffen sie schwach. Es war uns nicht möglich, aus dem Kaliumsalz zum freien Oxynitromaleïnimid zu gelangen, weil bei der Behandlung desselben mit Schwefelsäure eine tiefere Zersetzung unter Bildung von Oxalsäure statt hatte.

Das Oxynitromaleïnimid entspricht also, auch bezüglich der analogen Darstellung völlig der Nitranilsäure.

II. Einwirkung von Anilin auf Dichlormaleïnimid.

Wie im Chloranil, so lassen sich auch im Dichlormaleïnimid die Chloratome vollständig oder nur theilweise durch einige Radicale leicht ersetzen. In dieser Weise erhält man Abkömmlinge des Bichlormaleïnimids, die, wie das eben beschriebene Oxynitromaleïnimid, vollständig den analogen Derivaten des Chloranils entsprechen. Bekanntlich giebt dieses letztere mit Anilin und Ammoniak zwei Verbindungen, in denen das Chlor zur Hälfte durch die Aminreste ersetzt ist: das **Chloranilanilid** und das **Chloranilamid**. Aus dem Dichlormaleïnimid erhält man nun mit obigen Reagentien völlig analoge Verbindungen.

Das **Chloranilidomaleïnimid**, $C_4\overset{\beta}{Cl}(NH\overset{\beta}{C_6}H_5)\overset{\alpha\alpha}{O_2}NH$, stellten wir dar durch Einwirkung einer alkoholischen Anilinlösung auf Dichlormaleïnimid. Zu einer Lösung von 3 g Imid, welches in 30 ccm 90 procentigen Alkohols gelöst war, wurden 6 g Anilin gegeben. Die Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:

$$C_4Cl_2O_2NH + C_6H_5NH_2 = C_4Cl(NHC_6H_5)O_2NH + HCl.$$

Die Lösung färbte sich sogleich nach Zugabe des Anilins gelb, wurde noch einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt und dann erkalten gelassen. Die in sehr reichlicher Menge abgeschiedenen gelben Nadeln wurden auf dem Filter abgesaugt und durch mehrmaliges Krystallisiren aus siedendem Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen kleinen gelben Pismen schmolzen bei 195—196° und lieferten bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden			Ber. für $C_{10}H_7N_2ClO_2$
	I.	II.	III.	
C	54.57	—	—	53.93 pCt.
H	3.67	—	—	3.15 »
Cl	—	15.76	—	15.95 »
N	—	—	12.71	12.59 »

Das Chloranilidomaleïnimid ist nicht ohne Zersetzung flüchtig: erhitzt man es über seinen Schmelzpunkt, so zersetzt es sich unter Abgabe gelber Dämpfe. Es ist löslich in Aether und heissem Alkohol, wenig hingegen nur in heissem Wasser. Aus letzterer Lösung scheidet es sich beim Erkalten in sehr feinen verfilzten gelben Nadeln ab. Erhitzt man es mit verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine farblose Lösung. Es gelang uns nicht das zweite Chloratom im Dichlormaleïnimid zu substituiren; beim Erhitzen eines Gemisches von Dichlormaleïnimid und Anilin auf 130—140° erhielten wir nur die schon beschriebene Verbindung; als wir die Temperatur bis auf 180° steigerten, war der Rohrinhalt vollständig verharzt. Wir möchten noch erwähnen, dass Dichlormaleïnimid mit Dimethylanilin in alkoholischer Lösung eine rothbraune Färbung giebt: bekanntlich giebt Chloranil in gleicher Weise behandelt einen violetten Farbstoff.

III. Einwirkung von alkoholischem Ammon auf Dichlormaleïnimid.

In vollständig analoger Weise wie das Anilin reagirt alkoholisches Ammon auf Dichlormaleïnimid; d. h. es entsteht in Folge theilweiser Substituirung des Chlors das Chloramidomaleïnimid, $C_4\overset{\beta}{Cl}(\overset{\beta}{NH_2})(\overset{\alpha\alpha}{O_2})NH$.

Wir erhitzen während 3 Stunden in geschlossenem Gefässe 8 g Dichlormaleïnimid mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniak. Nach dieser Zeit war die Flüssigkeit braun gefärbt, in geringer Menge verharzt und die Wände des Gefässes, die während des Erhitzens nicht von der Flüssigkeit berührt waren, waren mit einem Sublimat von kohlensaurem Ammon bedeckt. Zur Entfernung des Alkohols und überschüssigen Ammons wurde das Reactionsproduct auf dem Wasserbade eingedampft, der rothbraune Rückstand dann mit Wasser aufgenommen und behufs Trennung von einer kohligen Ausscheidung filtrirt. Das erhaltene Filtrat wurde mit Aether ausgezogen und so ein gelber, krystallinischer Rückstand erhalten, der nach einigen Krystallisationen aus wenig Wasser goldgelbe, glänzende, bei 220° schmelzende Nadeln lieferte.

Die Analyse ergab:

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_4ClH_3O_2N_2$
C	32.99	—	—	32.76 pCt.
H	2.55	—	—	2.05 »
Cl	—	24.05	—	24.23 »
N	—	—	18.98	19.11 »

Das Chloramidomaleïnimid ist löslich in Wasser, Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol. Seine wässrige Lösung verhält sich

neutral gegen Lakmuspapier. In den Alkalien löst es sich mit gelber Farbe, erhitzt man, so wird die Lösung farblos. Die Ausbeute ist wenig günstig: aus 8 g Dichlormaleïnimid erhielten wir nur 1 g der neuen Verbindung.

Wendet man bei der eben beschriebenen Reaction eine aus Eitel-Alkohol dargestellte Ammoniaklösung an, so erhält man nur das Chloramidomaleïnimid; wendet man hingegen eine aus einem verdünnteren Alkohol bereitete Lösung an, so bildet sich ausser obiger Verbindung noch eine andere, die sich nach dem Ansäuern des Reactionsproductes gewinnen lässt.

Dieser bei 175° schmelzende Körper ist eine Säure und bildet sich in reichlicherer Menge, wenn man statt des alkoholischen Ammoniaks wässriges anwendet.

IV. Einwirkung von wässrigem Ammoniak auf Dichlormaleïnimid.

Wässriges Ammoniak verwandelt das Dichlormaleïnimid in Dichlormaleïnaminsäure, es wirkt also in analoger Weise wie Kalihydrat, welches Dichlormaleïnsäure liefert ein.

Die Dichlormaleïnaminsäure, $C_2Cl_2{<}^{COOH}_{CONH_2} + H_2O$, erhielten wir durch zweistündiges Erhitzen von (8 g) Dichlormaleïnimid mit wässrigem Ammoniak (80 ccm) in geschlossenem Gefässe im Wasserbade. Das braune Reactionsproduct wurde zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks etwas auf dem Wasserbade eingeengt, sodann mit Schwefelsäure angesäuert und mit Aether behandelt. Der ätherische Auszug lässt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels einen krystallinischen, stark gefärbten Rückstand, der sich durch vorsichtiges Waschen auf dem Filter mit Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus letzterem Lösungsmittel reinigen lässt.

Auf diese Weise erhielten wir weisse, krystallinische, bei 175° schmelzende Krusten, die bei der Analyse mit obiger Formel übereinstimmende Zahlen gaben. Dichlormaleïnaminsäure krystallisirt mit einer Molekel Wasser, welche es bei 100° verliert.

	Gefunden I.	II.	III.	Ber. für $C_4Cl_2H_3O_3N + H_2O$
C	23.79	—	—	23.76 pCt.
H	2.63	—	—	2.47 »
N	—	7.16	—	6.93 »
Cl	—	—	35.12	35.14 »

Die Dichlormaleïnaminsäure schmilzt bei 175° unter starker Zersetzung und die hierbei sich entwickelnden Dämpfe besitzen einen stechenden Geruch, der identisch ist mit den Dämpfen, welche die Dichlormaleïnsäure entwickelt. Sie löst sich in Aether und Alkohol,

nicht in Benzol, in warmem Wasser ist sie leicht löslich, ist indessen nicht zerfliesslich wie die Dichlormaleïnsäure.

Hr. Dr. Bucca machte uns folgende Mittheilung bezüglich der krystallographischen Bestimmung dieser Säure.

Triklines System:

$$a : b : c = 1.234568 : 1 : 1.131450.$$

$\alpha = 90^0\ 5'$ $\quad$ $\xi = 91^0\ 14' —$
$\beta = 80^0\ 1'$ $\quad$ $\eta = 100^0\ 3'\ 30''$
$\gamma = 97^0\ 27'$ $\quad$ $\zeta = 82^0\ 27' —$

Winkel	Gemessen	Berechnet
100 : 101	41° 54' —	*
101 : 001	38° 7' —	*
100 : 110	55° 3' 30"	*
110 : 010	42° 23' 30"	*
001 : 010	90° 5' —	*
001 : 100	47° 13' —	47° 18' 27"

Bemerkung: Unter gekreuzten Nikols ist auf den Flächen (100) und (010) die Auslöschungsrichtung nicht mit der Kante (001) parallel, was die Zugehörigkeit unseres Krystalles zum triklinen Systeme bestätigt.

Silbersalz. Beim Versetzen einer neutralen Ammoniaklösung mit salpetersaurem Silber erhält man eine weisse, aus feinen Nädelchen bestehende Fällung, die beim Erhitzen sehr stark verpufft. Dieses Salz enthält zwei Atome Silber, und seine Constitution könnte durch eine der beiden Formeln:

$$\begin{matrix} CCl.CONHAg \\ \| \\ CCl.COOAg \end{matrix} \quad \text{oder} \quad \begin{matrix} CCl.CO \\ | \\ CCl.C(OAg)_2 \end{matrix} \!\!> NH$$

versinnbildlicht werden.

Die Silberbestimmung (in Form von Chlorsilber) ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_4HCl_2Ag_2NO_3$
Ag	54.25	54.27 pCt.

Die für dieses Salz gefundenen Zahlen kommen denen für das dichlormaleïnsaure Silber berechneten (Ag 54.14 pCt.) sehr nahe, es scheint uns indessen, dass wir es nicht mit dieser Verbindung, sondern wirklich mit einem Abkömmling der Dichlormaleïnaminsäure zu thun gehabt haben.

V. Einwirkung von Phenylhydrazin auf Dichlormaleïnimid.

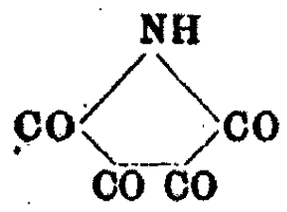
Erhitzt man eine alkoholische Lösung von Dichlormaleïnimid (2 g Imid in 25 ccm gewöhnlichem Alkohol) auf dem Wasserbade mit

einer alkoholischen Phenylhydrazinlösung (6 g in 10 ccm Alkohol), so färbt sich die Flüssigkeit sogleich stark orangeroth, geräth von selbst ins Kochen und es scheiden sich dann orangerothe Krystalle in grosser Menge ab. Diese werden auf's Saugfilter gebracht, mit Alkohol mehrmals ausgekocht, gewaschen und dann auf dem Wasserbade getrocknet. Der so erhaltene Körper besteht aus einer voluminösen, filzigen Masse, die in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich ist. Als relativ bestes Lösungsmittel erwies sich noch heisses Aceton. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel erhielten wir schliesslich stark verfilzte, orangerothe Nadeln, die unter Zersetzung bei 269—271° schmolzen.

Die Analysen führten zu Zahlen, die inmitten zwischen den beiden Formeln »$C_{16}H_{15}N_5O_2$« und »$C_{16}H_{13}N_5O_2$« lagen. In ersterem Falle hätte die Verbindung die Constitution:

$$C_4(NHNH.C_6H_5)_2O_2NH,$$

im zweiten hingegen würde es sich um das Phenyldihydrazon eines Ketons:



handeln und würde ihr folgende Constitution zukommen:

$$C_4(N_2HC_6H_5)_2O_2NH.$$

Es war uns vorläufig unmöglich, zu bestimmen, welche von beiden Formeln der in Rede stehenden Verbindung zukommt, wir hoffen jedoch hierauf später wieder zurückkommen zu können.

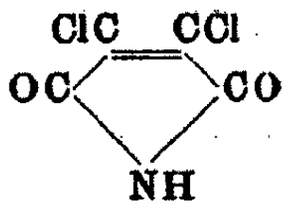
Die Analysen ergaben:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$C_{16}H_{13}N_5O_2$	und $C_{16}H_{15}N_5O_2$
C	62.84	—	62.59	—	62.54	62.13 pCt.
H	4.74	—	4.47	—	4.23	4.85 »
N	—	22.45	—	23.20	22.80	22.65 »

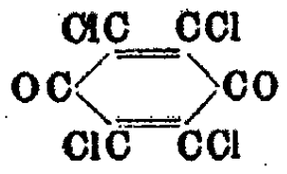
Die aus dem Dichlormaleïnimid erhaltene Hydrazinverbindung schmilzt, wie wir schon erwähnten, unter Zersetzung bei 269—271°; erhitzt man sie auf dem Platinblech, so stösst sie unter Hinterlassung eines kohligen Rückstandes gelbe Dämpfe aus. Sie ist fast ganz unlöslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, und löst sich relativ noch am besten in siedendem Aceton und Eisessig, aus diesen Lösungen scheidet sie sich beim Erkalten in Form sehr feiner, verfilzter, orangerother Nadeln wieder ab. In concentrirter Schwefelsäure löst sie sich unter intensiver Rothfärbung, giebt man zu dieser Lösung Wasser, so scheidet sich eine flockige, orangerothe Fällung ab.

VI. Anhang.

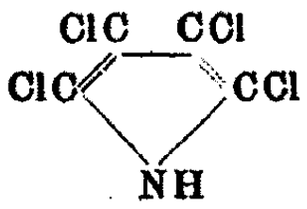
Das Dichlormaleïnimid entspricht also in seinem Verhalten dem Chloranil, denn es giebt eine Reihe von letzterem analogen Derivaten. Zur kurzen Uebersicht stellen wir in Nachfolgendem die Formeln der entsprechenden Derivate des Bichlormaleïnimids und des Tetrachlorchinons gegenüber. Ausser der Analogie in den Formeln und der Bildungsweise der in Rede stehenden Verbindungen ist aber auch noch die Uebereinstimmung einiger ihrer physikalischen Eigenschaften, z. B. die der Farbe, bemerkenswerth. Dichlormaleïnimid ist fast weiss, Chloranil goldgelb gefärbt; Dibrommaleïnimid geht schon nach gelb hin, Bromanil besitzt eine rothbraune Farbe.



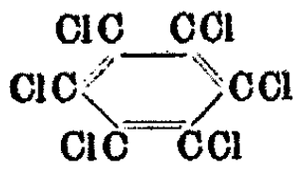
Dichlormaleïnimid.



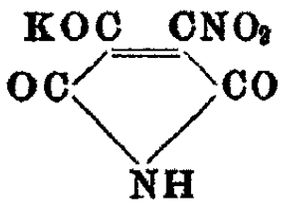
Chloranil.



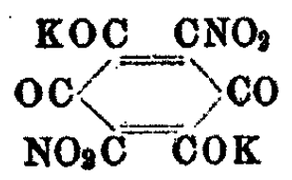
Tetrachlorpyrrol.



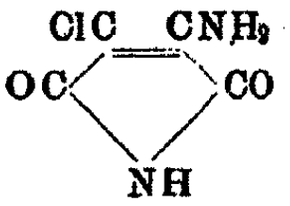
Hexachlorbenzol.



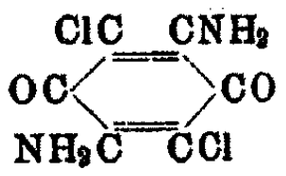
Kaliumverbindung des Nitro-oxymaleïnimids (schwach nach gelb gefärbt).



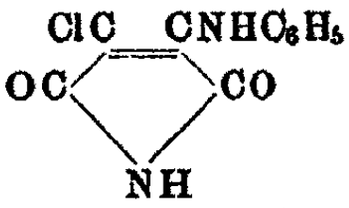
Nitranilsaures Kalium (gelb)



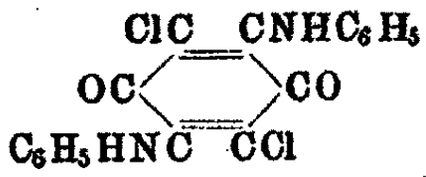
Chloramidomaleïnimid (goldgelb).



Chloranilamid (rothbraun).



Chloranilidomaleïnimid (stark gelb).



Chloranilanilid (gelbbraun).

Hieraus geht hervor, dass die Gruppe

$$-CO-CCl=CCl-CO-$$

im Dichlormaleïnimid einen Theil der Eigenschaften, den sie im Chloranil besitzt, aufrecht erhält, in derselben Weise wie die Gruppe

$$-CH=CH-CH=CH-$$

im Thiophen und Pyrrol zum Theil die Charaktere des Benzols und Phenols wieder aufweist.

Das Dichlormaleïnimid ist deshalb als zweifach gechlortes Chinon der Pyrrolreihe zu betrachten.

Padua und Rom, 16. Juni 1889.

---

453. G. Ciamician und F. Anderlini: Ueber die Tetrabromide des Diallyls.

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

Es ist bekannt, dass die Tetrabromide des Pyrrolylens[1]) (C_4H_6) und des Piperylens[2]) (C_5H_8) in zwei isomeren Modificationen bestehen, welche höchst wahrscheinlich dieselbe Constitution besitzen; ihre Verschiedenheit wird daher durch die Annahme einer geometrischen Isomerie zu erklären sein. In der That enthalten die besagten Verbindungen je ein Paar asymmetrischer Kohlenstoffatome, und ihre Isomerieverhältnisse sind daher denjenigen der Bibrombernsteinsäure an die Seite zu stellen. Unter diesen Umständen schien uns nicht uninteressant, nachzusehen, ob auch beim Tetrabromid des Diallyls (C_6H_{10}) ähnliche Beobachtungen gemacht werden könnten, da es in seiner Constitution den beiden anderen Verbindungen vollkommen entspricht:

$$\underbrace{CH_2Br\,.\,CHBr\,.\,CHBr\,.\,CH_2Br}_{\text{Pyrrolylentetrabromid}}$$

$$\underbrace{CH_2Br\,.\,CHBr\,.\,CH_2\,.\,CHBr\,.\,CH_2Br}_{\text{Piperylentetrabromid}}$$

$$\underbrace{CH_2Br\,.\,CHBr\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CHBr\,.\,CH_2Br}_{\text{Diallyltetrabromid.}}$$

---

[1]) Ciamician und Magnaghi, diese Berichte XVIII, 2079; Ciamician, ebendaselbst XX, 3061; Ciamician und Magnanini, ibid. XXI, 1430.

[2]) Magnanini, Gaz. chim. 16, 390; diese Berichte XX, Ref. 103.

Das Diallyl wurde nach Linnemann[1]) durch trockene Destillation des Quecksilberjodallyls bereitet und durch directe Bromirung in das Tetrabromid übergeführt. Zu diesem Zwecke haben wir die Dämpfe des Kohlenwasserstoffs mittelst eines Luftstroms in kalt gehaltenes, chemisch reines Brom geleitet, und die entstandene ölige Verbindung durch Erwärmen auf dem Wasserbade und schliesslich durch Stehenlassen über Aetzkalk im Vacuum vom überschüssigen Brom befreit. Ein Diallyltetrabromid ($C_6H_{10}Br_4$) wurde bereits vor längerer Zeit von Tollens und Wagner[2]) erhalten, die es als eine feste, krystallinische, bei 63° schmelzende Verbindung beschrieben. Unsere Aufgabe bestand nun darin, zu untersuchen, ob in dem rohen Bromadditionsproduct ausser dem schon bekannten Bromid eine andere damit gleich zusammengesetzte Verbindung enthalten sei, in ähnlicher Weise, wie dies bei der Bromirung des Pyrrolylens und des Piperylens beobachtet wurde. Durch unsere Versuche wird in der That die Existenz eines zweiten, flüssigen Diallyltetrabromids sehr wahrscheinlich gemacht.

Das erhaltene Bromproduct ist kein einheitlicher Körper; durch Stehen über Kalk erstarrt es zu einer festen Krystallmasse, die schon bei 50—52° schmilzt. Dieselbe wurde zunächst wiederholt aus verdünntem Weingeist und schliesslich aus Petroläther umkrystallisirt. Auf diese Weise gelingt es, den von Tollens und Wagner beschriebenen Körper vom Schmelzpunkt 63° zu erhalten. Derselbe besitzt die von diesen Chemikern beschriebenen Eigenschaften, ist in Alkohol, Aether, Essigsäure und Benzol sehr leicht, in verdünntem Weingeist und Petroläther weniger löslich, so dass er aus diesen Lösungsmitteln bequem krystallisirt werden kann.

Durch langsame Verdunstung seiner ätherischen Lösung wurden gut ausgebildete Krystalle erhalten, die Hr. Dr. G. B. Negri näher zu studiren die Güte gehabt hat. Er theilt uns folgendes darüber mit:

Krystallsystem: Trimetrisch (rhombisch).

Axenverhältnisse:

$a : b : c = 0.36408 : 1 : 0.37882.$

Beobachtete Formen:

(120), (111), (010).

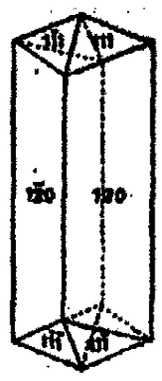
Beobachtete Combinationen:

(120) (111) Fig. 1; (120) (111) (010).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 140, 380.
[2]) Diese Berichte VI, 589.

Winkel	Beobachtet	Berechnet	Z
111 : $\bar{1}$11	88° 26′	—	6
111 : 1$\bar{1}$1	29° 25′	—	3
120 : 1$\bar{2}$0	71° 52′	72° 7′	2
111 : $\bar{1}\bar{1}$1	96° 45′	95° 50′	1
120 : 111	43° 40′	44° 30′	11
1$\bar{2}$0 : 111	65° 45′	65° 31½′	4
111 : 010	75° 5′	75° 17½′	1



Die prismatischen Krystalle sind nach [001] verlängert und erhalten mitunter durch ungleichmässige Ausbildung der Flächen (111) einen monoclinen Habitus. Die Form (010), mit sehr engen Flächen, ist selten. — Die Krystalle zeigten immer schlecht ausgebildete, nur annähernd messbare Flächen, worauf die geringe Uebereinstimmung zwischen den berechneten und den gemessenen Winkelwerthen zurückzuführen ist. Dass die Krystalle dem rhombischen Systeme angehören, wird jedoch auch durch die stets beobachtete gerade Auslöschung auf der Prismenfläche (120) bewiesen.

Es schien uns zweckmässig, auch die Moleculargrösse des bei 63° schmelzenden Diallyltetrabromids zu bestimmen, und haben wir daher einige Messungen nach der Raoult'schen Methode in Benzollösung ausgeführt. Die unter Anwendung des Beckmann'schen Apparates erhaltenen Zahlen stellen die Richtigkeit der Formel $C_6H_{10}Br_4$ ausser Zweifel, obwohl die beobachteten Moleculargewichte auch bei starker Concentration zu niedrig ausgefallen sind.

	I.	II.	III.	IV.	Berechnet für die Formel $C_6H_{10}Br_4$
Concentration	0.802	1.528	2.094	4.511	
Moleculargewicht	322	336	366	368	402

Die bei der Reinigung des festen Tetrabromids abfallenden alkoholischen Mutterlaugen enthalten in geringer Menge eine ölige Bromverbindung, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigt. Dieselbe wurde in ätherischer Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum destillirt. Bei einem Drucke von ca. 8 mm siedet sie bei 135—140°. Wir zweifeln nicht, dass in dieser flüssigen Bromverbindung, welche, wie die folgende Analyse beweist, ebenfalls die der Formel $C_6H_{10}Br_4$ entsprechende Zusammensetzung besitzt, das gesuchte geometrische Isomere des festen Diallyltetrabromids vorliegt. Es ist noch zu bemerken, dass dieses Tetrabromid auch bei starker Luftverdünnung nicht ganz unzersetzt flüchtig ist, worauf der etwas zu niedrig gefundene Bromgehalt zurückzuführen ist.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{10}Br_4$
C	18.23	17.91 pCt.
H	2.66	2.49 »
Br	79.03	79.60 »

Die Richtigkeit der obigen Formel findet auch in der Molecular-gewichtsbestimmung ihre Bestätigung, obwohl die in Benzollösung nach der Raoult'schen Methode gefundenen Werthe auch in diesem Falle kleiner sind als die von der Theorie geforderte Zahl.

	I.	II.	für $C_6H_{10}Br_4$ berechnetes Moleculargewicht
Concentration	1.175	2.178	
Moleculargewicht	321	329	402

Nach unseren Versuchen giebt somit das Diallyl wie das Piperylen ein festes und ein flüssiges Tetrabromid. Wir wollen noch hinzufügen, dass es uns nicht gelungen ist, das feste Diallyltetrabromid in das flüssige überzuführen, wie dies nach den Versuchen von Grimaux und Cloez [1]) bei dem höher schmelzenden Pyrrolylentetrabromid der Fall ist. Das feste Diallyltetrabromid destillirt bei gewöhnlichem Druck nicht ohne erhebliche Bromwasserstoffentwickelung, im luftverdünnten Raume ist es aber fast unverändert flüchtig.

Zum Schlusse wollen wir noch die wichtigsten Eigenschaften der Tetrabromide des Pyrrolylens, des Piperylens und des Diallyls in der folgenden Tabelle, der besseren Uebersicht halber, zusammenstellen:

	I.	II.
Tetrabromide des Pyrrolylens: ($C_4H_6Br_4$)	Monocline Prismen [2]) Schmelzpunkt 118—119°	Trimetrische Tafeln [3]) Schmelzpunkt 38—39°
Tetrabromide des Piperylens: ($C_5H_8Br_4$)	Blättchen [4]) Schmelzpunkt 114.9°	Flüssig [5]) Siedepunkt 115—118°, bei 4 mm
Tetrabromide des Diallyls: ($C_6H_{10}Br_4$)	Trimetrische Prismen Schmelzpunkt 63°	Flüssig Siedepunkt 135—140°, bei 8 mm

[1]) Bull. soc. chim. 16, 390.
[2]) Ciamician und Magnaghi, diese Berichte XVIII, 2079.
[3]) Ciamician und Magnanini, diese Berichte XXI, 1430.
[4]) A. W. Hofmann, diese Berichte XIV, 659.
[5]) Magnanini, Gazz. Chim. 16, 391 und diese Berichte XX, Ref. 103.

454. G. Magnanini: Ueber die Bestimmung der Moleculargrösse der Iminanhydride, der Pyrrol- und Indolcarbonsäuren nach der Raoult'schen Methode.

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

Im Anschluss an meine Untersuchungen [1]) über das Verhalten des Pyrrols und seiner Derivate zum Raoult'schen Gesetz, habe ich auch die Moleculargewichte der pyrocollähnlichen Anhydride der α-Indolcarbonsäure und einiger Pyrrolcarbonsäuren nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode bestimmt, weil die Analogie dieser Verbindungen mit dem Pyrocoll (dem Iminanhydrid der α-Carbopyrrolsäure) es sehr wahrscheinlich erscheinen liess, dass allen diesen Iminanhydriden, wie dem Pyrocoll, die doppelten Formeln zukommen würden. Für dieses Letztere ist die Formel $C_{10}H_6N_2O_2$ durch die Existenz einer Monobromverbindung ($C_{10}H_5BrN_2O_2$) und durch die Dampfdichte bewiesen, für die anderen hierher gehörigen Verbindungen führen meine Bestimmungen ebenfalls zu den entsprechenden verdoppelten Formeln.

Da diese Iminanhydride in den üblichen Lösungsmitteln in der Kälte kaum löslich sind, so habe ich mich zu meinen Versuchen des Naphtalins bedienen müssen, worin die Löslichkeit der besagten Verbindungen ungefähr 0.5—2 pCt. beträgt. Die Erniedrigungsconstante des Naphtalins wurde von Raoult [2]) zu 82° bestimmt, und dieser Werth wurde auch in neuerer Zeit von Fabinyi [3]) angenommen. Eykman [4]) hat dagegen aus seinen Versuchen die kleinere Zahl 70 abgeleitet, welche dem nach van't Hoff theoretisch berechneten Werthe 69.4 entsprechen würde. Zu meinen Berechnungen habe ich die Raoult'sche Zahl benutzt ohne dadurch behaupten zu wollen, dass ich dieselbe für die entschieden richtige betrachte.

Zur Bestimmung der Moleculargewichte habe ich die Erstarrungstemperatur der Lösungen, nicht die Schmelztemperatur der Gemische ermittelt. Dieses letztere, von Fabinyi vorgeschlagene, Verfahren scheint mir keine besondere Vortheile zu gewähren, und giebt nach meinen Erfahrungen keine so scharfen Zahlen wie die gewöhnliche Raoult'sche Methode.

Zu meinen Versuchen habe ich mich leider nur eines in $^1/_{10}$ Grad getheilten Thermometers bedienen können, doch sind die folgenden Zahlen ausreichend genau um über die Grösse der fraglichen Mole-

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie III, 347.
[2]) Comptes rendus 102, 1307.
[3]) Zeitschrift für phys. Chemie III, 38.
[4]) Zeitschrift für phys. Chemie III, 113.

culargewichte mit Sicherheit zu entscheiden. Der benutzte Apparat war dem bekannten Beckmann'schen nachgebildet, das Gefäss mit der Kältemischung war durch ein Becherglas ersetzt, in welchem Wasser auf eine Temperatur erhalten wurde, die um 1 — 2 Grade niedriger war als die Erstarrungstemperatur der Lösungen.

Moleculargrösse des Pyrocolls.

Das Pyrocoll wurde aus der α-Carbopyrrolsäure durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und durch wiederholte Krystallisation aus Eisessig und Sublimation gereinigt.

I. 0.0315 g Substanz in 7.45 g Naphtalin gelöst, bewirkten eine Erniedrigung von 0.19°.

II. 0.0531 g Substanz in 5.96 g Naphtalin gelöst, gaben eine Erniedrigung von 0,40°.

III. 0.0918 g Substanz in 7.45 g Naphtalin gelöst, bewirkten eine Erniedrigung von 0.52°.

Aus diesen Zahlen berechnet sich:

	I.	II.	III.	Berechnet für die Formel $C_{10}H_8N_2O_2$
Concentration	0.422	0.890	1.232	186
Moleculargewicht	182	182	194	

Moleculargrösse des Tetramethylpyrocolls.

Das Tetramethylpyrocoll wurde von mir im vergangenen Jahre[1]) durch Destillation des Kupfersalzes des Iminanhydrids der $\alpha\beta'$-Dimethylpyrroldicarbonsäure im Kohlensäurestrom erhalten.

I. 0.0301 g Substanz in 5.99 g Naphtalin gelöst gaben eine Erniedrigung von 0.17°.

II. 0.0704 g Substanz in derselben Menge Naphtalin gelöst bewirkten eine Erniedrigung von 0.32°.

	I.	II.	Berechnet für die Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$
Concentration	0.502	1.175	242
Moleculargewicht	242	301	

Moleculargrösse des Diacetylpyrocolls.

Diese Verbindung wurde von meinem Collegen Hrn. Dr. F. Anderlini, durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die $\alpha\alpha'$-Acetylcarbopyrrolsäure dargestellt, und bildet lichtgelbe Nadeln, welche bei 225° schmelzen.

I. 0.0181 g Substanz in 4.76 g Naphtalin gelöst verursachten eine Erniedrigung von 0.12°.

II. 0.0527 g Substanz in 4.76 g Naphtalin gelöst bewirkten eine Erniedrigung von 0.29°.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2874.

	I.	II.	Berechnet für die Formel $C_{14}H_{10}N_2O_4$
Concentration	0.380	1.128	270
Moleculargewicht	260	319	

Moleculargrösse des Iminanhydrids der α-Indolcarbonsäure.

Dieser Körper wurde nach Ciamician und Zatti durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α-Indolcarbonsäure erhalten und durch Kochen mit Eisessig und nachherige wiederholte Sublimation gereinigt.

I. 0.0147 g Substanz in 6.33 g Naphtalin gelöst gaben eine Erniedrigung von 0.08°.

II. 0.0169 g Substanz in 5.80 g Naphtalin gelöst gaben eine Erniedrigung von 0.10°.

	I.	II.	Berechnet für die Formel $C_{18}H_{10}N_2O_2$
Concentration	0.232	0.291	286
Moleculargewicht	238	239	

Padua. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

---

455. F. Anderlini: Ueber Nitro-α-carbopyrrolsäuren.

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

Nach den Beobachtungen von Ciamician und Silber[1]) kann die α-Carbopyrrolsäure durch directe Behandlung mit Salpetersäure in Nitrocarbopyrrolsäuren nicht übergeführt werden, es tritt vielmehr unter diesen Bedingungen Kohlensäure aus, und es bilden sich zwei isomere Dinitropyrrole. Es schien mir daher nicht zwecklos nachzusehen, ob bei Nitrirung der Carbopyrrolsäureester die Kohlensäureabspaltung verhindert werden, und man auf diesem Wege zu nitrirten Carbopyrrolsäuren gelangen könnte. Aus meinen Versuchen hat sich ergeben, dass dieses wirklich der Fall ist, und ich habe aus deren Methylestern zwei Nitrocarbopyrrolsäuren dargestellt, welche beide von der von Ciamician und Danesi[2]) aus dem Dinitropyrocoll erhaltenen Nitrosäure verschieden sind.

Zu meinen Versuchen habe ich den Methylester der α-Carbopyrrolsäure verwendet, den ich als Nebenproduct bei der Behandlung

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1078.
[2]) Diese Berichte XV, 1082.

des carbopyrrolsauren Natrons mit Jodmethyl erhalten hatte[1]). Der reine, feingepulverte Ester wurde in Portionen von je 1 g in 20 g concentrirter Salpetersäure (d = 1.50), die durch Eis gekühlt war, langsam eingetragen. Die dunkelbraune Lösung wird hierauf sofort in kaltes Wasser gegossen und die wässerige Flüssigkeit zunächst mit Aetznatron nahezu neutralisirt und schliesslich mit kohlensaurem Natron schwach alkalisch gemacht. Aus der alkalischen Lösung erhält man durch Ausäthern eine hellgelbe Krystallmasse, die aus siedendem Wasser krystallisirt weisse, bei 197° schmelzende Nadeln liefert.

Diese Verbindung ist der Methylester einer α-Nitrocarbopyrrolsäure $\begin{pmatrix} C_4H_2(NO_2)NH \\ COOCH_3 \end{pmatrix}$, wie dies durch die folgende Stickstoffbestimmung bewiesen wird.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6N_2O_4$
N	16.65	16.47 pCt.

Aus dem Aether wurde durch Verseifung mit Kali die Säure erhalten, die aus Wasser in durchsichtigen, lichtgelben Nadeln krystallisirt. Dieselben enthalten 1 Mol. Krystallwasser, welches beim Liegen im Vacuum über Schwefelsäure vollständig entweicht.

Bei der Wasserbestimmung und der Verbrennung wurden die folgenden Zahlen erhalten.

	Gefunden	Berechnet für $C_5H_4N_2O_4$ und $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$
C	38.46	38.46 — pCt.
H	2.77	2.57 — »
H_2O	10.19	— 10.34 »

Die neue Nitro-α-carbopyrrolsäure ist in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht, in kaltem Wasser und Benzol hingegen schwer löslich. Die wasserfreie Säure schmilzt bei 217°.

Ausser dem eben beschriebenen Ester sind in der wässerigen Reactionsflüssigkeit noch andere Nitroverbindungen enthalten, welche ebenfalls nitrirte Carbopyrrolsäureester sind, aber saure Reaction besitzen. Um diese Verbindungen darzustellen, habe ich die alkalische, mit Aether vollständig erschöpfte Lösung wieder angesäuert und nochmals wiederholt ausgeäthert. Auf diese Weise erhält man eine gelbgefärbte Krystallmasse, die aus einem Gemenge verschiedener Nitrokörper besteht. Durch wiederholte fractionirte Krystallisation aus heissem Wasser ist es nicht schwierig, den Methylester einer zweiten Nitrocarbopyrrolsäure zu gewinnen, welche mit der oben beschriebenen und mit der aus dem Dinitropyrocoll erhaltenen nicht identisch ist.

---

[1]) Siehe die folgende Mittheilung.

Der neue Ester wird schliesslich durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt und bildet dann gelbe Nadeln, welche bei 179° schmelzen. Er hat dieselbe Zusammensetzung wie der zuerst erhaltene neutrale Methylester.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_6N_2O_4$
N	16.69	16.47 pCt.

Durch Verseifung mit Kali erhält man daraus eine neue Nitrocarbopyrrolsäure, die aus heissem Wasser in lichtgelben Nadeln krystallisirt und ebenfalls krystallwasserhaltig ist. Lässt man die Verbindung im luftverdünnten Raum neben Schwefelsäure stehen, so entweicht 1 Mol. Wasser und die wasserfreie Säure schmilzt dann bei 161°.

Die Analysen ergaben die richtigen Werthe:

	Gefunden		Berechnet für $C_5H_4N_2O_4$ und $C_5H_4N_2O_4 + H_2O$	
C	38.34	—	38.46	— pCt.
H	2.87	—	2.57	— »
H_2O	—	10.29	—	10.34 »

Diese Nitrocarbopyrrolsäure ist ebenfalls in Alkohol, Aether und heissem Wasser leicht löslich, von kaltem Wasser wird sie wenig aufgenommen und ist in Benzol löslicher als die früher beschriebene Verbindung.

Die dritte mögliche Nitro-α-carbopyrrolsäure ist die von Ciamician und Danesi beschriebene; ich habe sie aus Mangel an Material nicht rein darstellen können, zweifle aber nicht, dass ihr Methylester auch unter den von mir erhaltenen sauren Nitrokörpern enthalten war. Aus diesem jedenfalls sehr verwickelten Gemenge habe ich schliesslich noch eine Verbindung abscheiden können, die, aus Wasser, verdünntem Alkohol und Benzol krystallisirt, hellgelbe, glänzende Blättchen bildet, welche ziemlich scharf bei 115° schmelzen. Dieselben ergaben einen Stickstoffgehalt, welcher dem Methylester einer Dinitrocarbopyrrolsäure entspricht.

	Gefunden	Ber. für $C_4H(NO_2)_2NH(COOCH_3)$
N	20.24	19.53 pCt.

Er ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt darin, bevor es in Lösung geht.

Die von der Theorie vorausgesehenen drei Mononitro-α-carbopyrrolsäuren sind somit alle bekannt, und ich will sie zum Schlusse mit ihren wichtigsten Eigenschaften in der folgenden Tabelle zusammenstellen.

	Ciamician und Danesi	Anderlini	Anderlini
Schmelzpunkt der Mononitro-α-carbopyrrolsäuren $C_4H_2.(NO_2)(\overset{\alpha}{C}OOH)NH$	a 144—146°	b 161°	c 217°
Methylester	—	179°	197°

Die Stellung der Nitrogruppe in den drei isomeren Säuren habe ich aus Mangel an Material nicht ermitteln können. Für die Lösung dieser Frage wird der Umstand, dass nur der bei 197° schmelzende Methylester keine sauren Eigenschaften besitzt, sicher von Belang sein.

Padua. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

---

456. F. Anderlini: Ueber die Einwirkung von Jodmethyl auf das Tetramethyldihydropyridin.

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

Vor ungefähr einem Jahre wurde von Ciamician und mir [1]) gezeigt, dass beim Erhitzen des carbopyrrolsauren Natrons mit Jodmethyl Kohlensäure abgespalten wird und sich das freiwerdende Pyrrol in Tetramethyldihydropyridin verwandelt. Da über das Verhalten der secundären Dihydropyridinbasen noch keine Beobachtungen vorliegen, habe ich das Studium der Einwirkung des Jodmethyls auf das Tetramethyldihydropyridin mir zur Aufgabe gemacht. Diese Base wurde in der schon beschriebenen Weise aus dem carbopyrrolsauren Natron dargestellt [2]) und durch wiederholte fractionirte Destillation von den mitgebildeten Nebenproducten getrennt. Die für meine Versuche verwendete Fraction ging zwischen 155—160° über; der Siedepunkt der Base liegt nach Ciamician und Anderlini bei ca. 160°, ich fand ungefähr 158°.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2855.

[2]) Das zu diesen Versuchen nöthige Rohmaterial verdanken wir auch diesmal der Freigebigkeit der Firma Kalle & Co. in Biebrich am Rhein, welcher ich hiermit meinen herzlichsten Dank ausdrücke.

G. Ciamician.

Jodmethyl reagirt auf dieses Dihydroparvolin schon bei gewöhnlicher Temperatur, ich habe jedoch, um mir eine vollständige Umbildung zu sichern, das Gemenge einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das Einwirkungsproduct ist eine feste, gefärbte Salzmasse, welche der vollständigen Reinigung, ihrer leichten Zersetzlichkeit halber, grosse Schwierigkeiten entgegensetzt; ich habe daher das entstandene Jodid nicht weiter für sich untersucht, sondern zunächst eine kleine Portion desselben durch Einwirkung von Chlorsilber, in wässeriger Lösung, in das entsprechende Chlorid übergeführt. Die vom Jodsilber abfiltrirte Lösung wurde in geeigneter Concentration mit Goldchlorid gefällt. Der entstehende Niederschlag ist anfangs ölig, erstarrt aber sehr bald, und kann aus siedendem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser umkrystallisirt werden. Man erhält gelbe Blättchen, die bei 100° schmelzen und alle Eigenschaften des Golddoppelsalzes des Pentamethyldihydropyridins besitzen.

Die Goldbestimmung bestätigte die Identität.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}N.HCl.AuCl_3$
Au	40.00	40.05 pCt.

Die Einwirkung des Jodmethyls auf das Tetramethyldihydropyridin verläuft somit in der Art, dass sich einfach das Jodhydrat der methylirten tertiären Base bildet, die vor Kurzem [1]) von Ciamician und mir direct aus dem *n*-Methylpyrrol erhalten wurde:

$$C_5H_2(CH_3)_4NH + CH_3J = C_5H_2(CH_3)_4NCH_3 + HJ.$$

Da das Pentamethyldihydropyridin damals nur flüchtig untersucht werden konnte, indem das *n*-Methylpyrrol bei der Methylirung reichlich in höhere Pyrrole verwandelt wird, die von den Pyridinbasen kaum zu trennen sind, so habe ich aus dem oben erwähnten, rohen Jodid die tertiäre Base in Freiheit gesetzt, um dieselbe näher studiren zu können. Die über Baryt sorgfältig getrocknete Verbindung siedet zum grössten Theile bei 188—190°; da sie aber ausserordentlich luftempfindlich ist, und zwar namentlich bei höherer Temperatur, so habe ich sie zur Analyse im luftverdünnten Raume destillirt. Die grösste Menge siedete, bei 7 mm Quecksilberdruck, bei 45—46°, war aber trotz der verwendeten Sorgfalt etwas gelb gefärbt.

Die Analyse gab mit der Formel $C_{10}H_{17}N$, ziemlich genau übereinstimmende Werthe.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{17}N$
C	79.27	79.47 pCt.
H	11.52	11.26 »

Die Base zeigte alle schon von Ciamician und Anderlini beschriebenen Eigenschaften, und gab ein bei 100° schmelzendes

[1]) Diese Berichte XXII, 656.

Golddoppelsalz, welches, wie es nicht anders sein konnte, mit dem oben erwähnten und dem von Ciamician und mir [1]) beschriebenen Goldsalz identisch ist.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{18}NAuCl_4$
Au	39.90	40.05 pCt.

Bei dieser Gelegenheit hat Hr. Dr. G. B. Negri die Güte gehabt, dasselbe krystallographisch zu untersuchen und mir seine Messungsresultate mitzutheilen.

Die aus Wasser erhaltenen, mikroskopischen, hellgelben Krystalle sind durch die Fig. 1 und 2 dargestellt.

Fig. 1.

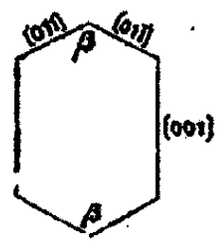
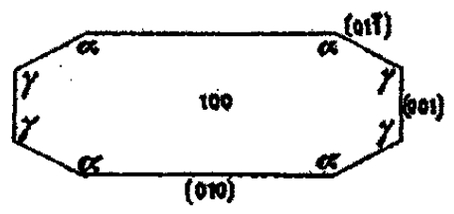


Fig. 2.



Betrachtet man die vorherrschende Fläche, nach welcher die Krystalle tafelförmig ausgebildet sind, als (100), so sind die anderen beobachteten Formen: (001), (010), (011) Fig. 2. Auf (100) sind die Auslöschungsrichtungen parallel zu [001], [010].

In den meisten Fällen sind die Krystalle in fast paralleler Lage zu Reihen angeordnet, welche sich gegenseitig unter einem Winkel von ca. 90° kreuzen.

Die Messungen gaben die folgenden Ergebnisse:

	Grenzwerthe	Mittel	n
$\alpha = [010] : [01\bar{1}]$	151° — — 155° 35′	153° 20′	12
$\beta = [01\bar{1}] : [011]$	123° 30′ — 127° 30′	124° 40′	12
$\gamma = [001] : [01\bar{1}]$	114° 40′ — 117° 5′	116° 10′	12

Aus den drei Mittelwerthen ($\alpha\beta\gamma$) ergiebt sich für α der definitive Werth: 153° 10′.

Die oben erwähnten gekreuzten Krystalle könnten als Zwillinge aufgefasst werden; in der That, wenn man die Krystalle als rhombisch oder monoklin betrachtet, ergiebt sich aus [100 : 001] : [100 : [011] = 153° 10′.

$$c : b = 0.5059 : 1.$$

Aus diesem Axenverhältniss berechnet man:

$$001 : 021 = 45° 20'.$$

[1]) Loc. cit.

Wenn man also die sehr charakteristischen gekreuzten Krystalle als Zwillinge nach (021) betrachtet, so bilden die Kanten [010] und [010], das heisst die Verlängerungsrichtungen der gekreuzten Krystallreihen, einen Winkel von ungefähr 90°. Ueberdies löschen sich, unter gekreuzten Nicol, alle Individuen der polysynthetischen Zwillinge entweder gleichzeitig oder fast gleichzeitig aus.

Pleochroismus stark.

Vergleicht man dieses Chloroaurat mit jenem des Tetramethyldihydropyridins, welches von R. Panebianco[1]) studirt wurde, so erscheint ein ebener Winkel bei beiden Substanzen fast gleich.

[011] : [01$\bar{1}$] = 124° 30′ beim Golddoppelsalz des Tetramethyldihydropyridins.

[011] : [01$\bar{1}$] = 124° 40′ beim Golddoppelsalz des Pentamethyldihydropyridins.

Das Pentamethyldihydropyridin zeigt ein sehr eigenthümliches Verhalten gegen Jodmethyl, es reagirt damit sehr energisch und bildet eine ölige Verbindung, die ich nicht zum Krystallisiren habe bringen können. Dieser Körper hat nicht die Eigenschaften der zusammengesetzten, organischen Ammoniumjodide, indem es schon durch wässeriges Kali in der Kälte leicht zersetzt wird, und scheint das Jodhydrat einer Base zu sein, die um zwei Methyle reicher ist, als das Pentamethyldihydropyridin.

Da ich das flüssige Jodhydrat nicht für sich untersuchen konnte, habe ich es in Wasser gelöst und die Lösung in zwei Theile getheilt. Die eine Hälfte wurde durch Umsetzung mit Chlorsilber in das Chlorhydrat übergeführt und dann mit Goldchlorid gefällt, die andere wurde mit Kali destillirt und die freie Base ebenfalls in das Golddoppelsalz verwandelt. Die auf diesen verschiedenen Wegen bereiteten Goldsalze haben sich bei der Untersuchung als identisch erwiesen.

I. Behandlung mit Chlorsilber.

Die vom gebildeten Jodsilber abfiltrirte Flüssigkeit giebt mit Platinchlorid keine Fällung und mit Pikrinsäure eine ölige Ausscheidung, Goldchlorid bewirkt dagegen die Bildung eines Niederschlages, welcher sich durch wiederholtes Umkrystallisiren aus sehr verdünnter, heisser Salzsäure leicht reinigen lässt. Aus der heissen Lösung scheidet sich das Goldsalz anfangs ölig aus, krystallisirt jedoch nach einigen Stunden in goldgelben, dünnen Nadeln, die bei 99.5° bis 100.5° schmelzen.

---

[1]) Siehe diese Berichte XXI, 2860 und Rivista di Mineralogia e Cristallografia italiana 3.

Die vollständige Analyse desselben lieferte Zahlen, welche mit der Formel:

$$C_{13}H_{21}N \,.\, HCl \,.\, AuCl_3$$

genau übereinstimmen.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{22}N \,.\, AuCl_4$
C	27.69	27.79 pCt.
H	4.51	4.24 »
N	2.76	2.70 »
Au	37.84	37.88 »

II. Behandlung mit Kalihydrat.

Die andere Hälfte der wässerigen Lösung des rohen Jodhydrates wurde mit einem Ueberschuss von Aetzkali destillirt und das wässerige Destillat nach dem Ansäuern mit Salzsäure zur Trockene eingedampft. Der Rückstand erstarrt beim längeren Verweilen unter der Exsiccator-Glocke zu einer festen Krystallmasse, welche, in Wasser gelöst, mit Goldchlorid eine gelbe, krystallinische Fällung liefert. Dieselbe wurde ebenfalls durch wiederholtes Krystallisiren gereinigt, indessen konnte der Schmelzpunkt nicht über 99—99.5° erhöht werden. Die folgende Analyse und die vergleichende krystallographische Untersuchung lassen jedoch keinen Zweifel aufkommen über die Identität der beiden Golddoppelsalze.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{22}N \,.\, AuCl_4$
C	27.58	27.79 pCt.
H	4.33	4.24 »
Au	37.80	37.88 »

Die auf verschiedenem Wege erhaltenen zwei Goldverbindungen wurden von Hrn. Dr. G. B. Negri vergleichend krystallographisch untersucht, wobei sich ihre vollständige Uebereinstimmung ergeben hat.

Ich entnehme aus seiner freundlichen Mittheilung die folgenden Daten:

Fig. 3.

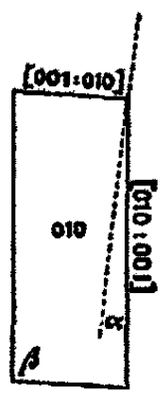
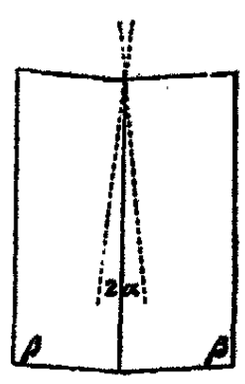


Fig. 4.



Beide Substanzen erscheinen in mikroskopischen, gelben, tafelförmigen, asymmetrischen Krystallen, welche von den Formen (010), (100), (001) begrenzt werden (Fig. 3). Sehr häufig beobachtet man Zwillinge nach (100) (Fig. 4). In manchen Fällen tritt Wiederholung dieses Zwillingsgesetzes auf.

Auf (010) bildet eine Auslöschungsrichtung, bei beiden Substanzen, mit [100 : 010], in dem ebenen Winkel [100 : 010] : [001 : 010], für weisses Licht, fast den gleichen Winkel (α). 2α bezeichnet den Auslöschungswinkel auf (010) der Zwillinge.

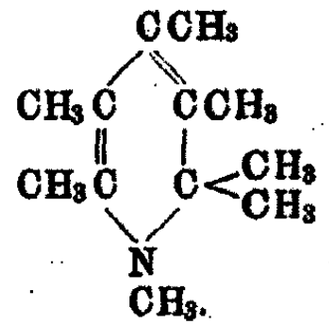
Aus den Messungen ergaben sich die folgenden Werthe:

	Golddoppelsalz erhalten aus dem Jodhydrat			Golddoppelsalz erhalten aus der freien Base		
	Grenzwerthe	Mittel	z	Grenzwerthe	Mittel	z
β=[100 : 010] : [001 : 010]	93° — —95° 35′	93° 40′	12	93° 10′—95° —	93° 50′	8
ε	6° 55′— 5° 50′	6° 25′	6	6° 40′— 5° 30′	6° 15′	10
$2a$	12° — —15° 10′	13° 10′	6	10° 35′—13° 30′	12° 40′	10
Pleochroismus	Bemerkbar			Bemerkbar		

Aus diesen Versuchen geht nun hervor, dass das Pentamethyldihydropyridin bei der Methylirung im Sinne der folgenden Gleichung zu reagiren scheint:

$$C_{10}H_{17}N + 2\,CH_3J = C_{10}H_{15}(CH_3)_2N + 2\,HJ.$$

Ueber die Constitution der erhaltenen Base, welche die Zusammensetzung eines Heptamethyldihydropyridins haben würde, lässt sich vor der Hand nichts mit Bestimmtheit aussagen. Sollte der Pyridinring noch darin enthalten sein, so würde ihre Constitution vielleicht durch die folgende Formel auszudrücken sein:



Die Bildung einer so hochmethylirten Base ist jedenfalls eine sehr auffallende Erscheinung, leider reichte aber zu einer weiteren Untersuchung derselben das Material nicht aus.

Padua, im Juli 1889.

Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

457. F. Anderlini: Ueber das Pyrrolin.

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

Seit der Entdeckung dieser Base durch G. Ciamician und M. Dennstedt[1]) sind darüber weiter keine Beobachtungen veröffentlicht worden. Aus diesem Grunde sind nur wenige Derivate dieses interessanten Körpers bekannt, und ich möchte durch die vorliegende Mittheilung die Reihe derselben vervollständigen.

Die Base wurde in bekannter Weise durch Reduction des Pyrrols mit Essigsäure und Zinkstaub dargestellt; ihr salzsaures Salz zersetzt sich beim Erhitzen unter Entwickelung von Dämpfen, welche den Fichtenspan röthen. Ich habe ferner die Beobachtung gemacht, dass beim Erhitzen dieses Salzes mit concentrirter Salzsäure auf 130—140° dasselbe theilweise unter Bildung braungefärbter Körper zersetzt wird. Es ist wohl möglich, dass unter diesen Umständen ein Teil des Pyrrolins in Pyrrol zurückverwandelt wurde, welches mit der concentrirten Säure die bekannte Verharzung erleidet.

Das Pyrrolinchloroaurat, $C_4H_7N.HCl.AuCl_3$, entsteht als gelber Niederschlag beim Versetzen der concentrirten Lösung des salzsauren Salzes mit Goldchlorid. Es ist in Wasser leicht löslich, aus welchem es sich beim Eindampfen im Vacuum in Form von kleinen Prismen oder von undeutlichen Kryställchen ausscheidet. Seine wässerige Lösung erleidet beim Eindampfen auf dem Wasserbade leicht eine partielle Zersetzung unter Goldabscheidung. Es schmilzt bei 152°.

Die Goldbestimmung bestätigte die obige Formel:

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8N.AuCl_4$
Au	48.14	48.11 pCt.

Das Pyrrolinpikrat, $C_4H_7N.C_6H_2(NO_2)_3OH$, kann sowohl aus der freien Base, als aus der wässerigen Lösung des Chlorhydrats, durch Behandlung mit wässeriger Pikrinsäure erhalten werden. Durch Krystallisation aus Wasser erhält man gelbe Krystalle, die bei 156° schmelzen. Die Doppelverbindung ist sowohl in Wasser als auch in Alkohol leicht löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7N.C_6H_3N_3O_7$
C	40.12	40.26 pCt.
H	3.58	3.35 »

Bei der langsamen Verdunstung der wässerigen Lösung des Pikrates wurden wohl ausgebildete Krystalle erhalten, die ebenfalls Hr. Dr. G. B. Negri näher untersucht hat.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 1536.

Er theilt mir darüber das Folgende mit:

Krystallsystem: rhombisch, geneigtflächig hemiëdrisch.

Krystallographische Constanten: a : b : c = 0.525383 : 1 : 0.293456.

Beobachtete Formen:

(100), (010), (110), (130), k (111), k ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$), k (132) Fig. 1.

Beobachtete Combinationen:

I. (110) (010) k (111).

II. (110) (010) k (111) k ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$).

III. (100) (110) (010) k (111) k ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$) k (132) Fig. 2.

IV. (100) (110) (010) (130) k (111) k ($\bar{1}\bar{1}\bar{2}$) k (132).

Fig. 1.

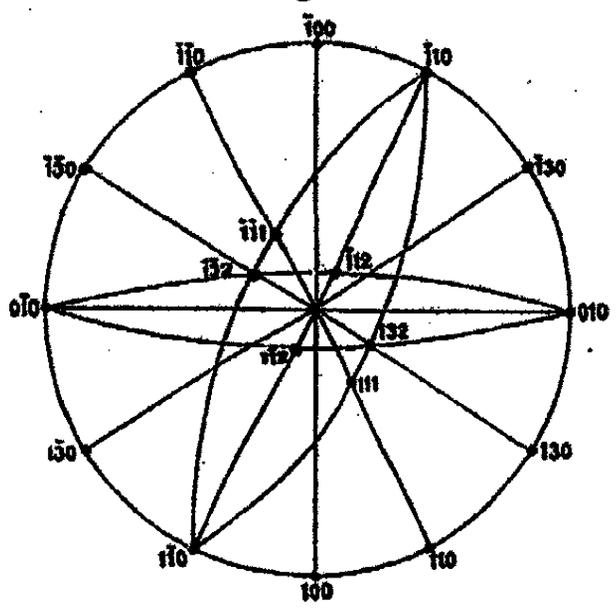
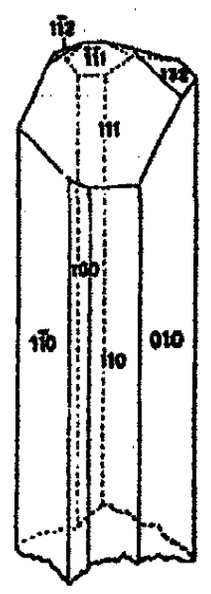


Fig. 2.



	Gemessen Mittel	n	Grenzwerthe	Berechnet
110 : 010	62° 17′	20	61° 50′ — 62° 52′	*
110 : 111	57° 45′	12	57° 35′ — 57° 66′	*
110 : 1$\bar{1}$0	55° 23′	8	55° 14′ — 55° 28′	55° 26′
111 : $\bar{1}\bar{1}$1	64° 33′	4	64° 24′ — 64° 45′	64° 30′
1$\bar{1}$0 : 111	72° 22′	8	72° 3′ — 72° 35′	72° 23′
1$\bar{1}$0 : 1$\bar{1}$2	72° 44′	4	72° 30′ — 72° 57′	72° 29′
1$\bar{1}$2 : $\bar{1}$12	34° 53′	2	34° 49′ — 34° 57′	35° 1′
$\bar{1}\bar{1}$1 : $\bar{1}$12	26° 6′	2	26° 6′ — 26° 6′	26° 9′
010 : 111	75° 20′	5	75° 15′ — 75° 30′	75° 38′
$\bar{1}\bar{1}$1 : $\bar{1}\bar{3}$2	15° 20′	2	15° 25½′ — 15° 14′	15° 28′
1$\bar{1}$0 : $\bar{1}\bar{3}$2	92° 32′	2	92° 40′ — 92° 24′	92° 10′
100 : 110	27° 41½′	2	27° 45′ — 27° 38′	27° 43′
010 : 130	32° 52′	1	— — —	32° 24′
110 : 130	29° 49′	1	— — —	29° 53′

Gelbe, durchsichtige Krystalle mit glatten, stark glänzenden Flächen, die nach (110) prismatisch ausgebildet und in der Richtung [001] verlängert sind. Die Formen (110), k (111), (010) sind fast immer vorherrschend, während die übrigen selten auftreten.

Auf (110) sind die Auslöschungsrichtungen parallel zu [001].

Pleochroismus bemerkbar.

Das Benzoylpyrrolin, $C_6H_5.CO.(NC_4H_8)$, erhält man leicht durch Erhitzen von salzsaurem Pyrrolin mit der berechneten Menge Benzoylchlorid in Röhren auf 110° während ca. 7 Stunden. Der braun gefärbte, flüssige Röhreninhalt wird hierauf mit Wasser behandelt und mit einem Ueberfluss von Alkali alkalisch gemacht. Die neue Base lässt sich mit Aether leicht entfernen und bleibt beim Verdunsten des Letzteren als ölige, syrupöse Flüssigkeit zurück, die unter ca. 2 mm Quecksilberdruck bei 160—161° siedet.

Die Analyse bestätigte die obige Formel.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_8NC_7H_5O$
C	76.26	76.30 pCt.
H	6.52	6.35 »

Das Benzoylpyrrolin ist eine dicke, den Benzoësäureestern ähnlich riechende Flüssigkeit, die sich mit Wasser nicht mischt, dagegen aber von Alkohol und Aether leicht aufgenommen wird. In verdünnter Salzsäure ist sie schwer, in concentrirter leicht löslich und bildet damit ein schwer krystallisirbares Chlorhydrat. Seine wässerige Lösung giebt mit den üblichen Reagentien ölige Fällungen.

Mit Acetylchlorid liefert das Pyrrolinchlorhydrat beim Erhitzen auf 150° in Röhren ein Gemenge verschiedener Verbindungen, das ich nicht näher untersucht habe.

Das Benzylpyrrolin, $C_4H_8N.CH_2C_6H_5$, wird beim Behandeln der freien Base mit der berechneten Menge Benzylchlorid gebildet; dabei scheidet sich eine feste Masse aus, während der grössere Antheil des Reactionsproductes flüssig bleibt. Erstere wird in wässeriger Lösung mit Aether behandelt und hierauf mit Kali versetzt. Beim abermaligen Ausäthern der alkalischen Flüssigkeit wird die neue Base extrahirt, welche ungefähr bei 150° siedet. Die Menge derselben war aber so gering, dass ich das Benzylpyrrolin in Form seines Golddoppelsalzes analysirt habe. Die ölige Base wurde daher in verdünnter Salzsäure gelöst und mit Goldchlorid gefällt. Die gelbe Ausscheidung krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, welche nach wiederholter Reinigung durch Krystallisation aus Wasser bei 111° schmelzen.

Die Goldbestimmung bestätigte die vermuthete Zusammensetzung der Verbindung.

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{13}N.HCl.AuCl_3$
Au	39.44	39.41 pCt.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass das Pyrrolin mit Benzylchlorid und Acetylchlorid nicht in einfacher Weise reagirt, es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass in diesen Fällen mehrere Wasserstoffatome durch die organischen Radikale ersetzt werden. Zur weiteren Verfolgung dieser Reactionen war aber das Material nicht ausreichend.

Padua. Laboratorium des Prof. Ciamician.

---

458. C. U. Zanetti: Ueber einige Derivate der Alkylpyrrole.

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

Vor Kurzem haben Ciamician und ich [1]) gezeigt, dass durch Einwirkung der Jodalkyle auf das Pyrrolkalium Alkylpyrrole erhalten werden, in welchen sowohl der Iminwasserstoff als auch die Methinwasserstoffe des Pyrrols durch Alkoholradicale ersetzt sein können. So wird z. B. durch Einwirkung von Jodäthyl ein Gemenge folgender Verbindungen gebildet:

n-Aethylpyrrol, $(C_4H_4NC_2H_5)$; *a*-Aethylpyrrole, $(C_4H_3(C_2H_5)NH)$ und *n*-*a*-Diäthylpyrrole, $C_4H_3(C_2H_5)NC_2H_5$.

Ich habe einige dieser Verbindungen etwas näher untersucht und berichte im Folgenden über die dabei erhaltenen Resultate.

I. Ueber das *N*-Aethylpyrrol.

Diese Verbindung, durch längeres Kochen über frischgeschmolzenem Kali gereinigt, siedet bei 762 mm, bei 129—130° (corr.). Bell [2]) hat den Siedepunkt des *n*-Aethylpyrrols zu 131° angegeben. Ich habe mich von der Reinheit meines Präparates durch die Analyse überzeugt.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_4NC_2H_5$
C	75.87	75.79 pCt.
H	9.52	9.47 »

Um daraus das Dibrommaleïnäthylimid darzustellen, habe ich zunächst das schon von Bell [3]) erhaltene Tetrabrom-*n*-äthylpyrrol, nach der Methode von E. Hepp [4]) bereitet. Das durch

---

[1]) Diese Berichte XXII, 659.
[2]) Diese Berichte XI, 1810; IX, 935.
[3]) Diese Berichte XI, 1810.
[4]) Diese Berichte XX, 123.

Bromirung in alkoholischer Lösung erhaltene Bromproduct bildete, aus Alkohol gereinigt, kleine weisse Nädelchen, die bei 83° schmolzen und den richtigen Bromgehalt zeigten. Bell hat für sein Präparat den Schmelzpunkt 90° gefunden.

	Gefunden	Ber. für $C_4Br_4NC_2H_5$
Br	77.69	77.85 pCt.

Die Verwandlung des Tetrabrom-*n*-äthylpyrrols in Dibrommaleïnäthylimid erfolgt ebenso leicht, wie die von de Varda[1]) beobachtete Verwandlung des Tetrabrom-*n*-methylpyrrols in Dibrommaleïnmethylimid. Ich habe die Bromverbindung in die dreifache Menge auf 0° abgekühlter Salpetersäure (d = 1.49) eingetragen, und die entstandene Lösung in die zehnfache Menge Wasser gegossen. Der dabei gebildete krystallinische Niederschlag liefert beim Krystallisiren aus verdünntem Weingeist lichtgelbe Nädelchen, welche bei 93—94° schmelzen.

Die Analyse lieferte mit der Formel $C_4Br_2O_2N.C_2H_5$ übereinstimmende Werthe.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5Br_2O_2N$
C	25.20	25.44 pCt.
H	2.08	1.76 »
Br	56.42	56.53 »

Ich habe auch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das *n*-Aethylpyrrol untersucht und zu diesem Zwecke Letzteres mit der 10fachen Menge Essigsäureanhydrid während 7 Stunden auf 250° in Röhren erhitzt. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser gekocht und nach Neutralisation mit kohlensaurem Natron wiederholt ausgeäthert. Der Aetherrückstand ist eine dicke Flüssigkeit, welche zwischen 200 und 310° übergeht. Ich habe die Fractionen 200—285° und 285—310° getrennt aufgefangen, wovon die höhere nach einiger Zeit fest wurde. Dieselbe wurde hierauf im luftverdünnten Raume nochmals destillirt, und der, unter einem Drucke von 29 mm, bei ca. 183° übergehende Antheil, welcher beim Abkühlen zu einer krystallinischen Masse erstarrt, ist zur Analyse verwendet worden. Die so erhaltene feste Verbindung schmilzt erst bei 58—59°.

Die Analyse führte zu der Formel eines

Diacetyl-*n*-äthylpyrrols, $C_4H_2(COCH_3)_2NC_2H_5$.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO_2$
C	66.85	66.98 pCt.
H	7.38	7.26 »

Das *n*-Aethyldiacetylpyrrol ist in Alkohol, Aether, Benzol und Petroläther leicht löslich, vom Wasser wird es nur in der Wärme

[1]) Diese Berichte XXI, 2871.

leicht gelöst, scheidet sich jedoch beim Abkühlen immer ölförmig wieder aus.

Die niedriger siedende Fraction 200—285° scheint, nach ihrer Zusammensetzung, ein Gemenge des Monoacetyl- und des Diacetyl-*n*-äthylpyrrols zu sein.

II. Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die *o*-Aethylpyrrole.

Das bei Einwirkung von Jodäthyl auf Pyrrolkalium erhaltene, bei 150—180° siedende Oel [1]), welches sich mit Kali verbindet und die Zusammensetzung der Aethylpyrrole besitzt, wurde acetylirt um auf diese Weise Aufschluss über die darin enthaltenen Bestandtheile zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde dasselbe in bekannter Weise mit Essigsäureanhydrid und geschmolzenem Natriumacetat behandelt. Dabei erhält man eine ölige Flüssigkeit, welche keinen constanten Siedepunkt besitzt und durch fractionirte Destillation in zwei Antheile 210—235° und 240—255° getrennt wurde.

Die niedriger siedende Fraction, welche auch mit Wasserdämpfen flüchtig ist, hat die Zusammensetzung und die Eigenschaften der *n*-Acetyl-*o*-äthylpyrrole, $C_4H_3(C_2H_5)NCOCH_3$.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}NO$
C	69.78	70.07 pCt.
H	8.23	8.03 »

Die andere, höher siedende Fraction wurde zunächst durch Kochen mit Kalilauge und durch wiederholte Destillation, von den am Iminwasserstoff acetylirten *o*-Aethylpyrrolen befreit, und dann durch starke, langandauernde Abkühlung zum Erstarren gebracht. Die Masse wird jedoch nicht vollständig fest, und es lässt sich, durch Absaugen mit der Pumpe, leicht der feste Antheil von dem flüssigen trennen. Der erstere kann aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, und bildet kleine, farblose Blättchen, welche bei 42—44° schmelzen. Das von Dennstedt und Zimmermann [2]), aus ihrem *o*-Aethylpyrrol, erhaltene Acetylproduct, schmilzt bei 47°, und es ist daher wohl möglich, dass die beiden Acetylproducte von einander nicht verschieden seien. Ich habe das von mir erhaltene feste Acetylproduct in die Silberverbindung verwandelt, welche einen der Formel

$$C_4H_2(C_2H_5)(COCH_3)NAg$$

entsprechenden Silbergehalt zeigte.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}NOAg$
Ag	44.30	44.26 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 660.

[2]) Diese Berichte XIX, 2189.

Der flüssigbleibende Antheil der zwischen 240—255° siedenden Fraction, giebt auch eine Silberverbindung, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{10}NOAg$
Ag	44.38	44.26 pCt.

Nach meinen Versuchen wäre daher anzunehmen, dass bei der Einwirkung des Jodäthyls auf das Pyrrolkalium die beiden isomeren *c*-Aethylpyrrole entstehen, wovon das eine mit dem von Dennstedt und Zimmermann erhaltenen identisch sein müsste.

III. Einwirkung von Propyljodid auf Pyrrolkalium.

Das Verhalten des Pyrrolkaliums gegen das Propyljodid entspricht fast vollständig seinem Verhalten gegen das Aethyljodid, so dass ich mich in der Beschreibung der Reaction kurz fassen kann, und blos auf die schon citirte Abhandlung von Ciamician und mir [1]) hinzuweisen brauche. Es verdient jedoch hervorgehoben zu werden, dass in diesem Falle die Menge des erhaltenen *n*-Propylpyrrols, sehr hinter jener des bei Anwendung von Aethyljodid sich bildenden *n*-Aethylpyrrols zurückbleibt.

Das *n*-Propylpyrrol ($C_4H_4N.C_3H_7$) ist eine farblose Flüssigkeit, die bei 145.5°—146.5°, bei 755.8 mm siedet, und den charakteristischen Geruch der tertiären Pyrrole besitzt.

Bei der Analyse wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}N$
C	76.97	77.06 pCt.
H	10.15	10.09 »

Ausser diesem Propylpyrrol bilden sich andere damit gleichzusammengesetzte Verbindungen, die jedoch einen höheren Siedepunkt besitzen und sich mit Kali verbinden. Es sind dies offenbar *c*-Propylpyrrole.

Die zwischen 160° und 180° siedende Fraction gab bei der Analyse der Formel

$$C_4H_3(C_3H_7)NH$$

genau entsprechende Werthe:

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{11}N$
C	77.08	77.06 pCt.
H	10.28	10.09 »

und besteht somit wahrscheinlich aus einem Gemenge verschiedener *c*-Propylpyrrole.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 659.

Die höher siedende Fraction 180—200° gab dagegen bei der Analyse Zahlen, welche zwischen den von den Formeln:

$$C_4H_3(C_3H_7)NH \text{ und } C_4H_3(C_3H_7)_2NH$$

verlangten fast in der Mitte liegen.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_{11}N$ und $C_{10}H_{17}N$
C	77.96	77.06 79.47 pCt.
H	10.74	10.09 11.26 »

Wenn man das Verhalten des Pyrrolkaliums zu den verschiedenen Jodalkylen näher untersucht, so ergiebt sich, dass die Menge des dabei entstehenden tertiären Alkylpyrrols mit dem zunehmenden Kohlenstoffgehalt des Jodalkyls abnimmt; in der That konnte ich beobachten, dass bei Anwendung von Amyljodid die Menge des sich nicht mit Kali verbindenden Productes eine äusserst geringe ist, während bekanntlich bei Anwendung von Jodmethyl fast ausschliesslich *n*-Methylpyrrol gebildet wird. Dieses verschiedene Verhalten wird wahrscheinlich zum Theil durch die verschiedene Siedetemperatur der verwendeten Alkyljodide bedingt sein.

Padua, im Juli 1889. Laboratorium des Prof. G. Ciamician.

---

459. Karl Seubert: Einige physikalische Constanten von Halogensubstitutionsproducten des Benzols und Toluols.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

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

Vor Kurzem hat S. Feitler für seine Untersuchung über die Molecularvolumina aromatischer Verbindungen[1]) im hiesigen Laboratorium eine Reihe von Halogensubstitutionsproducten des Benzols und Toluols dargestellt. Da diese unter Anwendung der zur Zeit besten Verfahren und mit grosser Sorgfalt bereitet wurden und daher für sehr rein gelten dürfen, erschien es angezeigt, einige physikalische Constanten derselben, über welche theils ziemlich weit auseinandergehende, theils gar keine Angaben vorliegen, zu bestimmen. Meine Untersuchung erstreckte sich auf das specifische Gewicht, das specifische und moleculare Brechungsvermögen und den Dispersionscoëfficienten; endlich wurden noch Vorversuche über den Erstarrungspunkt und zwei Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt.

[1]) Inaugural-Dissertation Tübingen 1889; im Auszug Zeitschr. f. physikal. Chem. 4, 66.

Specifisches Gewicht.

Zur Bestimmung desselben diente ein Sprengel'sches Pyknometer mit cylindrischem Körper und eingeschmolzenem, in $^1/_{10}$ Grade getheiltem Geissler'schen Thermometer, dessen Angaben durch Vergleichung mit einem grösseren Haack'schen Thermometer aus Jenenser Normalglas controlirt wurden. Die Auswägung mit destillirtem Wasser ergab eine Capacität von

11.11675 g Wasser bei 0^0,
11.11925 » » » 4^0,
11.10385 » » » 20^0,

das Gewicht des leeren Pyknometers war 16.18315 g. Die Bestimmungen wurden bei 20.0^0 ausgeführt, mit Ausnahme jener des *p*-Bromtoluols, das sich nicht unter seinen Erstarrungspunkt (26.2^0) abkühlen liess, ohne dass beim Einstellen auf die Marke ein Krystallisiren der überschmolzenen Masse eintrat, weshalb hier als Versuchstemperatur 32^0 gewählt wurde. Die erhaltenen Werthe wurden sowohl direct auf Wasser von 0^0, 4^0 und 20^0 bezogen, als auch mittelst der Formel[2])

$$s\,\frac{t}{4} = \frac{(P-r)(d-\lambda)}{(P_1-r)\left\{1+\gamma(t-t_1)\right\}\frac{d}{d_t}} + \lambda$$

auf den leeren Raum und 4^0 reducirt. Nachstehende Zusammenstellung enthält die Ergebnisse dieser Berechnungen.

Specifisches Gewicht
bezogen auf Wasser von

	bei t°	0°	4°	20°	4° (auf Vacuum red.)
Chlorbenzol . . .	20°	1.10726	1.10701	1.10855	1.10644
Brombenzol . . .	20°	1.49124	1.49095	1.49297	1.48972
Jodbenzol	20°	1.83247	1.83206	1.83460	1.82 . .
o-Chlortoluol . .	20°	1.08198	1.08173	1.08323	1.08120
m-Chlortoluol . .	20°	1.07242	1.07218	1.07367	1.07166
p-Chlortoluol . .	20°	1.06998	1.06974	1.07123	1.06923
o-Bromtoluol . .	20°	1.42252	1.42220	1.42417	1.42112
m-Bromtoluol . .	20°	1.41019	1.40988	1.41183	1.40882
p-Bromtoluol . .	32°	1.39008	1.38977	1.39169	1.38882

[2]) Winkelmann (Graham-Otto, III. Aufl., 1. Abth.), Physikalische Lehren, S. 371.

Specifisches und moleculares Brechungsvermögen, Dispersion.

Zur Bestimmung der optischen Constanten diente ein grosses Abbe'sches Refractometer mit Dispersionsapparat. Der Brechungsindex n gilt für die Fraunhofer'sche Linie D und eine Temperatur zwischen 18 und 20°, die Dispersion für das Farbenintervall zwischen D und F. Auch beim *p*-Bromtoluol, für welches der Erstarrungspunkt bei 26.2° gefunden wurde, konnte die Beobachtung gleichwohl bei 19.7° ausgeführt werden, da das zwischen die erwärmten Prismen gebrachte Präparat bei nachherigem Abkühlen überschmolzen blieb.

Die Berechnung der Molecularrefraction geschah nach der rationellen Formel

$$\frac{M}{d}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right),$$

wobei für d die für d^{20}_4 berechneten und auf den leeren Raum reducirten Werthe eingesetzt wurden.

Zur Ausrechnung der theoretischen Grösse der Molecularrefractionen wurden die von Conrady[1]) für den Strahl D berechneten Atomrefractionen und Bindungswerthe benutzt, nämlich

C' = 2.501
H = 1.051
Cl = 5.998
Br = 8.927
J = 14.12
|= = 1.707,

und im Benzolkern drei doppelte Bindungen angenommen.

Die nachfolgende Zusammenstellung enthält die Daten und Ergebnisse der Rechnung. Unter n_D stehen die Werthe für das specifische Brechungsvermögen für den Strahl D, unter δ_n die Dispersion für das Intervall D—F. In der Spalte d^4_{20} sind die von mir bei 20° gefundenen, auf Wägung im leeren Raum umgerechneten und auf Wasser von 4° bezogenen specifischen Gewichte zusammengestellt, mit Ausnahme jenes des *p*-Bromtoluols, da ich, wie schon oben erwähnt, diese Verbindung nicht unter etwa 28° abkühlen konnte, ohne dass Erstarrung eintrat, und deshalb ihr spec. Gewicht nur für die Temperatur 32° bestimmte. Nun existiren Angaben von Fittig und Glinzer[2]), wonach das spec. Gewicht des *p*-Bromtoluols bei 21.5° = 1.4092 ist, und von Kekulé[3]), der es bei 22° = 1.4109 fand; diese Zahlen können aber nicht genau sein, da die betreffenden, bei

[1]) Zeitschr. f. physikal. Chem. 3, 226.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 136, 302.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 137, 192.

den genannten Temperaturen noch flüssigen Präparate ohne Zweifel Gemische von *o*- und *p*-Bromtoluol waren.

Es lässt sich jedoch durch Rechnung eine Zahl finden, welche der Wahrheit wohl recht nahe kommt. Nach meinen Bestimmungen stehen bei 20° die spec. Gewichte des *o*- und *m*-Chlortoluols sehr angenähert im gleichen Verhältniss zu einander, wie jene der entsprechenden Bromverbindungen unter sich (1 : 0.9912 und 1 : 0.9913). Nimmt man ein analoges Verhalten auch für die *m*- und *p*-Verbindungen an, so berechnet sich, da die spec. Gewichte des *m*- und *p*-Chlortoluols im Verhältniss von 1 : 0.9977 stehen, aus dem spec. Gewicht des *m*-Bromtoluols 1.40882 für *p*-Bromtoluol das spec. Gewicht 1.40562 bei 20°. Diese Zahl ist in die nachstehende Tabelle aufgenommen und bei der Berechnung der Molecularrefraction des *p*-Bromtoluols verwendet worden.

Molecularrefraction.

	n_D	δ_n	d_4^{20}	M	$\frac{M}{d}\left(\frac{n^2-1}{n^2+2}\right)$ Gef.	Ber.	Diff.
Chlorbenzol . . .	1.5245	0.01239	1.10644	112.19	31.05	31.38	—0.33
Brombenzol . . .	1.5573	0.01369	1.48972	156.58	33.88	34.31	—0.43
Jodbenzol	1.6189	0.02019	1.82927	203.36	38.99	39.50	—0.51
o-Chlortoluol . .	1.5238	0.01143	1.08120	126.16	35.69	35.98	—0.29
m-Chlortoluol . .	1.5214	0.01170	1.07166	126.16	35.87	35.98	—0.11
p-Chlortoluol . .	1.5199	0.01183	1.06923	126.16	35.87	35.98	—0.11
o-Bromtoluol . .	1.5546	0.01319	1.42112	170.55	38.50	38.91	—0.41
m-Bromtoluol . .	1.5513	0.01320	1.40882	170.55	38.64	38.91	—0.27
p-Bromtoluol . .	1.5490	0.01325	1.40562	170.55	38.60	38.91	—0.31

Wie ein Blick auf die letzten drei Spalten zeigt, nähern sich die gefundenen Werthe den für die Molecularrefraction berechneten im ganzen recht befriedigend, doch sind die gefundenen Werthe sämmtlich etwas zu niedrig, wie ich dies schon früher bei der Untersuchung der Benzylester der drei Chloressigsäuren [1]) beobachtet habe. Es muss zunächst unentschieden bleiben, ob es sich hier um einen constanten Versuchsfehler handelt, wogegen aber die gute Uebereinstimmung einiger meiner Werthe mit den von Brühl gefundenen spricht (s. unten), oder ob diese Abweichung in der Natur der Stoffe begründet ist. Wallach [2]) hat vor kurzem darauf hingewiesen, dass

[1]) Diese Berichte XXI, 284.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 252, 140.

die Molecularrefraction des Pinens constant um etwa 0.4 Einheiten zu hoch gefunden wird, wofür eine befriedigende Erklärung ebenfalls noch nicht zu geben ist.

Zweifellos bestätigt wird aber auch hier wieder der von Brühl angenommene Refractionswerth der Doppelbindung, sowie der Satz, dass bei stellungsisomeren Substanzen die verschiedene Gruppirung der Atome entweder keinen oder doch nur sehr geringen Einfluss auf die Molecularbrechung ausübt [1]). Der Werth der Molecularrefraction scheint bei der *o*-Verbindung der geringste zu sein, etwas grösser und vielleicht für beide gleich bei der *m*- und *p*-Verbindung.

Ich habe in der von mir durchgesehenen Literatur nur für Chlorbenzol und Brombenzol Angaben über die Molecularrefraction finden können; dieselben rühren von Brühl [2]) her und kommen den von mir gefundenen Werthen sehr nahe:

	n_D	Molecularrefraction
Chlorbenzol	1.52479 Br	30.90 Br
	1.5245 S	31.05 S
Brombenzol	1.55977 Br	33.76 Br
	1.5578 S	33.88 S

Die Molecularrefractionen der übrigen von mir untersuchten Stoffe sind anscheinend noch nicht bestimmt, bezw. veröffentlicht worden.

Die oben mitgetheilten Resultate zeigen ebenso, wie einige von mir früher [3]) mitgetheilte Bestimmungen von Molecularrefractionen, dass das grosse Abbe'sche Refractometer für chemische Zwecke ausreichend genaue Werthe ergiebt, während es zugleich durch Einfachheit und Raschheit der Handhabung ausgezeichnet ist und nur sehr geringe Mengen von Substanz verlangt. Da hierbei der Brechungsindex für die Linie D bestimmt wird, so wäre aus practischen Rücksichten sehr wünschenswerth, dass auch die auf diesen Strahl bezogenen Atom- und Molecularrefractionen in chemischen Abhandlungen allgemein gebraucht würden. Die Abweichung zwischen den auf C und auf D bezogenen Werthen der Molecularrefraction fällt übrigens meist noch in die zweite Decimale und ist also in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle geringer als die Versuchsfehler oder die in anderen Ursachen begründeten Abweichungen.

Schmelzpunkt.

Die Schmelzpunkte von *p*-Chlortoluol und *p*-Bromtoluol wurden unter Verwendung von grösseren Mengen Substanz, die durch theilweises Ausfrierenlassen noch thunlichst gereinigt war, bestimmt; für

---

[1]) Brühl, diese Berichte XX, 2296.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 200, 187.
[3]) Diese Berichte XXI, 284.

die übrigen Substanzen aber vorläufig nur festgestellt, dass sie in fester Kohlensäure erstarren. Die Proben wurden in dünnwandige Glasröhrchen eingeschmolzen in die Kältemischung eingesetzt.

Chlorbenzol, Brombenzol, Jodbenzol, *o*-Chlortoluol } erstarren in fester Kohlensäure,

m-Chlortoluol { wurde nur in einem Gemisch von fester Kohlensäure und Aether fest, blieb aber dann auch in Kohlensäure allein erstarrt,

p-Chlortoluol, Schmelzpunkt 7.4°,

o-Bromtoluol, *m*-Bromtoluol { erstarren in fester Kohlensäure,

p-Bromtoluol, Schmelzpunkt 26.2°.

Für Chlorbenzol wird der Erstarrungspunkt bei — 55°, der Schmelzpunkt — 40° angegeben; für *m*-Bromtoluol ist festgestellt, dass es bei — 20° noch nicht erstarrt. Wie vorauszusehen war, zeigt *m*-Chlortoluol offenbar den niedrigsten Schmelzpunkt.

Tübingen, im August 1889.

---

460. Richard Hafner: Ueber die Chlorirung und Bromirung des Anilins, des Ortho- und Paratoluidins in Gegenwart überschüssiger Mineralsäuren.

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

Bei der Nitration von monosubstituirten Abkömmlingen des Benzols, welche negative Radicale, so die Nitro-, Cyan-, Carboxylgruppe, den Schwefelsäurerest SO_3H, die aldehydische Gruppe COH u. s. w. aufweisen, bilden sich wenigstens im Hauptergebniss in der Metalage nitrirte Körper.

Die Nitration der Säureanilide und ihrer Homologen dagegen liefert völlig überwiegend Verbindungen der Para-, untergeordnet solche der Orthoreihe.

Wird nun Anilin in Anwesenheit von concentrirter Schwefelsäure nitrirt, so entsteht neben dem Ortho- und Paranitranilin auch Metanitranilin — um so reichlicher, je mehr Schwefelsäure zugegen ist und bei sehr grossem Säureüberschuss nahezu ausschliesslich [1]).

[1]) C. A. Collin, Inaugural-Dissertation, S. 46, Zürich 1887.

Der Einfluss der Amidogruppe des Anilins auf die Nitrationsrichtung geht also nach wachsenden Mengen der angewandten Säure auf die Säure über. Er verschwindet schliesslich beinahe vollständig — nicht anders als ob die Amidogruppe durch ein negatives Radical ersetzt worden wäre.

Versuche über den allfälligen Einfluss überschüssiger Mineralsäuren auf die Reactionsrichtung bei der Halogenirung aromatischer Amine scheinen noch nicht bekannt zu sein.

Herr Prof. V. Merz hat mich aufgefordert zu ermitteln, wie Chlor und Brom auf das Anilin, bezw. Ortho- und Paratoluidin in Gegenwart von mehr oder weniger concentrirter, zunächst sehr überschüssiger Schwefelsäure oder Salzsäure einwirken.

A priori, nach Analogieumständen, waren Substitutionsderivate der Metareihe zu gewärtigen. Nicht unwahrscheinlich erschien übrigens von vornherein, dass die Halogenirung der Amine in Gegenwart von viel concentrirter Säure, indem diese den Hauptcharakter jener paralysirt, würde sehr gehemmt werden.

Bei den Nitrationen dagegen tritt im mitgebildeten Wasser, wegen dessen Affinität zu concentrirter Schwefelsäure, ein compensirendes und bei den Halogenirungen nicht vorhandenes Moment ein.

Ich wende mich zur Besprechung meiner Versuche.

Zunächst die

Chlorirung des Anilins in überschüssiger 97procentiger Schwefelsäure.

22 g trockenes, staubfeines Anilinsulfat (gleich 14.4 g Anilin) wurden zu ca. 300 g der obigen Schwefelsäure gesetzt und damit geschüttelt. Nach einiger Zeit trat vollständige Lösung ein. Ich behandelte diese in einem mit Zuleitungs- und Abzugsrohr versehenem Kolben, bei fortwährender Eiskühlung, mit trocknem Chlorgas. Reaction nicht ersichtlich. Das Einleiten von Chlor wurde durch 2 Tage, ca. 18 Stunden, fortgesetzt, hierauf die Lösung im verstopften Kolben bei zeitweisem Durchschütteln noch 48 Stunden sich selbst überlassen. Doch hatte die gelbgrüne Farbe des Kolbeninhalts anscheinend nicht abgenommen. Das überschüssige Chlor wurde durch einen lebhaften Luftstrom vollständig entfernt (Nichtmehreintritt der Jodkaliumstärkereaktion). Ich goss die schwefelsaure Lösung in viel eisgekühltes Wasser. Klare gelblich-röthliche Flüssigkeit. Nun allmählicher Zusatz von Natronlauge, bis zum Ueberschuss. Es schied sich ein gefärbtes Oel aus. Die gesammte Masse ist mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgehoben, mit Aetzkali entwässert, dann abdestillirt worden. Rückständig ein rothes Oel. Der Destillation unterworfen, begann es bei 160° zu kochen, doch ging bis 178° nur sehr wenig über, von

da an bis 183° folgte die Hauptmenge und oberhalb dieser Temperatur noch eine kleinere Menge, bis etwa 210°.

Das Gewicht a) des Destillats bei 183° betrug 11 g, b) des höher siedenden Oels 1.5 g.

Offenbar bestand erstere Fraction fast gänzlich aus noch unverändertem Anilin. Sie lieferte mit Chlorkalk allein, sowie mit Chlorkalk und Schwefelammonium die für dieses Amin charakteristischen Färbungen. Auch erhielt ich beim Kochen des muthmaasslichen Anilins mit Eisessig u. s. w. Acetanilid mit den wohlbekannten Eigenschaften, so Schmelzpunkt 112—113°.

Das Destillat oberhalb 183° enthielt ganz merklich Chlor und war jedenfalls ein gechlortes Anilin entstanden. Ich habe diese Fraction nochmals abgestuft destillirt und die zuletzt über 200° aufgefangenen Theile mit Essigsäureanhydrid erwärmt. Krystallinisches Reactionsproduct. Dieses ist aus warmem Wasser krystallisirt und umkrystallisirt worden.

Die ersten Krystallisationen, insbesondere aber die Mutterlaugensubstanzen, bestanden jedenfalls zum grössern Theil aus Acetanilid. Doch erhielt ich schliesslich weniger lösliche, ziemlich derbe Krystallnadeln frei von Krystallblättern, welche bei nahezu 170° schmolzen.

Das *o*-Chloracetanilid soll bei 120.5°, die isomere Metaverbindung bei 72°, die Paraverbindung bei 172.5° schmelzen.

Hiernach kann nur der letztere Körper in Betracht kommen, doch enthielt mein Präparat vermuthlich noch Spuren einer Einmischung. Neue Krystallisationen vorzunehmen, um völlig übereinstimmende Schmelzpunkte zu erzielen, gestattete die allzusehr geschwundene Substanzmenge nicht mehr.

Der Chlorirungsversuch am Anilin in 97procentiger Schwefelsäure ist unter übereinstimmenden Umständen wiederholt worden und zwar mit gleichem Ergebniss. Wiederum gerieth das allermeiste Anilin nicht in Reaction.

Chlorirung des Anilins in überschüssiger 65 procentiger Schwefelsäure.

Die eisgekühlte Lösung wieder von 22 g Anilinsulfat in 300 g Säure wurde, unter Einhaltung auch hinsichtlich der Zeit des bei Versuch I beschriebenen Verfahrens, mit Chlor behandelt. Sie dunkelte bald, worauf mehr und mehr zunehmend ein compacter dunkelblauer Niederschlag entstand.

Der Niederschlag (A) ist nach Verjagung des überschüssigen Chlors abfiltrirt und ausgewaschen worden. Ich setzte zum Filtrat bis zum Ueberschuss Natronlauge. Dunkle, ölige Ausscheidung, welche mittelst Aether gesondert wurde. Das Oel destillirte in der Haupt-

menge bei 180—185°, dann gingen nur noch wenige, von Chlor nicht freie Tropfen über.

Bekannte Proben bestätigten, dass das Hauptdestillat Anilin war. Schmelzpunkt der damit bereiteten Acetylverbindung, wie erwartet, ohne weiteres 112—113°.

Der zunächst an der Luft getrocknete Niederschlag (A) wurde mit Aether rückfliessend gekocht. Dunkle, nahezu complete Lösung. Sie ist durch Schütteln mit Lauge von saurer Substanz (B) befreit, dann abgehoben und abdestillirt worden. Ich erhielt so eine halbfeste, dunkelblaue, von hellern Krystallnadeln reichlich durchsetzte Masse.

Krystallisationsversuche aus verdünntem Weingeist erfolglos, dagegen förderte die Destillation mit Wasserdampf. Dieser nahm ein helles Oel mit sich, das schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrte. Nicht flüchtig eine schwarze schmierige Masse.

Die übergegangene Substanz löste sich unschwer in verdünntem warmem Weingeist. Sie schoss daraus in langen, weissen Nadeln an, welche wie den constanten Schmelzpunkt 77°, so auch den ganzen übrigen Habitus des symmetrischen Trichloranilins aufwiesen. Identität zweifellos. Auch die Mutterlaugen enthielten keine andere Substanz.

Nun der alkalische Auszug (B). Derselbe, eine dunkle Flüssigkeit, wurde durch Salzsäure in nur wenigen schwarzen Flocken gefällt. Die Flocken lösten sich leicht in Soda. Mehrfach erneute Lösung und Fällung brachte weisse krystallinische Substanz. Sie schmolz schliesslich nicht mehr veränderlich bei 63—64°. Der Schmelzpunkt des gewöhnlichen Trichlorphenols wird gleich 67—68° angegeben. Vermuthlich hatte sich dieser Körper gebildet. Doch gestattete die sehr geringe Menge kein weiteres Reinigungsverfahren.

Noch sei erwähnt, dass auf 22 g Anilinsulfat (mit 14.4 g Anilin) 5 g intactes, nahezu reines Anilin und 9 g Trichloranilin erhalten worden sind. Dazu kommt ziemlich reichlich dunkle, unerquickliche Substanz.

Chlorirung des Anilins in überschüssiger 40 procentiger Schwefelsäure.

Angewandt eine Lösung von 10 g Anilin in 200 g Schwefelsäure. Chlorirungsverfahren wie bei Versuch I und II.

Das Chlor wirkte, trotz guter Eiskühlung, sehr lebhaft ein. Sofort fand Blau-, dann Schwarzfärbung statt und es schied sich eine schwarze, theerartige Masse aus. Details der Verarbeitung gleich denen bei Versuch II. Das Anilin war vollständig verschwunden. Ich erhielt ziemlich viel Trichloranilin und in spärlicher Menge ein

Gemisch muthmaasslich von Monochlor- und Dichloranilin. Daneben hatte sich ausgiebig Trichlorphenol gebildet, dessen Reinigung aber nur sehr schwer gelingt.

Blosse 40 procentige Schwefelsäure gewährt dem Anilin so gut als keinen Schutz vor dem Chlor.

Salzsäure beugt der Einwirkung dieses Körpers auf das Anilin relativ weit besser vor als die Schwefelsäure.

Chlorirung des Anilins in ca. 40procentiger Salzsäure.

20 g Anilin wurden in 400 g ganz concentrirter Salzsäure (aus käuflicher concentrirter Säure durch Sättigung mit Chlorwasserstoff bei 0° dargestellt) gelöst und nach dem für die Versuche in schwefelsaurer Lösung mitgetheiltem Verfahren chlorirt. Besonders ununterbrochene Eiskühlung. Die ersten paar Stunden irgendwelche Reaction nicht ersichtlich, dann schied sich langsam etwas dunkle, halbschmierige flockige Substanz (A) aus.

Die nur wenig gefärbte Lösung ist schliesslich vom unabsorbirten Chlor durch einen sehr anhaltenden Luftstrom befreit, vom dunklen Körper durch ein Glaswollfilter getrennt, dann mit sehr vielem Wasser versetzt worden. Beträchtlicher weisser, flockiger Niederschlag (B). Neue Filtration. Das Filtrat wurde mit Aether geschüttelt, doch umsonst; der Aether verdunstete rückstandlos. Somit enthielt die salzsaure Lösung kein irgendwelches gechlortes Phenol. Ich vermischte sie mit überschüssiger Natronlauge. Sie schied ein dunkelrothes Oel ab, welches unter Benutzung von Aether gesondert wurde. Der Destillation unterworfen, siedete das Oel im Betrag zu ca. 5 g zwischen 180—188°, andere 9 g gingen von 200 bis nahezu 230° über.

Erstere Fraction war in der Hauptsache sicher Anilin (Chlorkalkreaction; Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 113°). Die zweite Fraction erstarrte zum Theil schon im Abzugsrohr des Destillirkolbens. Sie enthielt etwas Oel eingemischt. Dieses ist durch wiederholtes scharfes Pressen zwischen Filtrirpapier, dann Zerrühren der Pressmasse in wenigem Aether und scharfes Absaugen entfernt worden. Der in überschüssigem Aether gelöste feste Körper schoss daraus beim Eindunsten in schönen weissen, rhombischen Prismen an. Schmelzpunkt der Krystalle 69°, gleich demjenigen des Parachloranilins. Mittelst Essigsäureanhydrid habe ich ihr Acetylderivat dargestellt. Es schmolz bei 171°, d. h. um 1° niedriger als für das *p*-Chloracetanilid angegeben ist, zeigte sonst identische Eigenschaften. Zweifelsohne war Parachloranilin entstanden.

Das anhängende Oel scheint Orthochloranilin gewesen zu sein und enthielt wohl noch etwas Anilin. Genaue Feststellung in Folge der sehr geringen Menge nicht möglich.

Der Eingangs erwähnte, auf Glaswolle gesammelte dunkle Körper (A) wurde mittelst Aether gesondert. Gewicht kaum 1 g. Natronlauge nahm davon nichts auf. Kochender verdünnter Weingeist dagegen extrahirte symmetrisches Trichloranilin. Dieses erhalten in weissen Nadeln vom Schmelzpunkte 77—78°. Rückstand eine schwarze, nicht weiter verwerthbare Substanz.

Der aus dem salzsauren Filtrat von A (s. oben) durch Wasser gefällte weisse Körper (B) erwies sich gleichfalls als symmetrisches Trichloranilin — frei von gechlorten Phenolen. Er wurde in ätherischer Lösung mit verdünnter Lauge geschüttelt. Irgendwelche Extraction fand nicht statt. (Lauge übersäuert, mit Aether geschüttelt. Aetherrückstand = 0.) Der von der Lauge getrennte, dann abdestillirte Aether hinterliess gegen 10 g nahezu reines symmetrisches Trichloranilin. Dasselbe war nach einmaliger Krystallisation aus verdünntem Weingeist schneeweiss und schmolz völlig constant, wie normal, bei 77—78°.

Zum Ueberfluss habe ich noch die Acetylverbindung meines Präparats bereitet (mittelst Chloracetyl) und untersucht. Sie stimmte in allen Eigenschaften (Schmelzpunkt 204°) überein mit dem acetylirten symmetrischen Trichloranilin.

Bemerkenswerth ist, dass selbst in grossem Ueberschuss angewandtes Chlor auf in 40procentiger Salzsäure gelöstes Anilin nicht durchgreifend wirkt. Ein Theil des Amins entgeht aller Reaction. Auch fällt auf, dass gar kein Phenol, bezw. gechlortes Phenol erhalten wurde.

Nicht andere Ergebnisse lieferte ein in gleicher Weise ausgeführter zweiter Versuch.

Hier sei erwähnt, dass ich gelegentlich auf eine Lösung von Anilin in der 20fachen Menge 40procentiger Salzsäure die nur halbmoleculare Chlormenge habe einwirken lassen. Sie wurde aus abgewogenem Kaliumbichromat mit Salzsäure dargestellt, unter Ueberführung schliesslich des im Gasentwicklungsapparat zurückgebliebenen Chlors durch Kohlendioxyd in die saure Lösung. Diese übrigens absorbirte offenbar nur das wenigste Chlor. Doch schieden sich nach und nach etliche dunkle Partikelchen aus. Wasser fällte aus dem Filtrate eine kleine Menge Trichloranilin. Ich erhielt auf 20 g Anilin 0.2 g symmetrisches Trichloranilin. Dazu kamen 17 g einer Mischung aus Anilin mit wenig Parachloranilin. Immerhin habe ich durch sorgfältige fractionirte Destillation u. s. w. eine kleine Menge dieser Base rein darstellen und an den Eigenschaften (Schmelzpunkt 69°) sicher als solche nachweisen können.

Bemerkenswerth ist das Auftreten von Trichloranilin trotz der sonst so unvollständigen Reaction und des grossen Anilinüberschusses.

Chlorirung des Anilins in 30procentiger Salzsäure.

Angewandt auf 1 Theil Anilin 20 Theile solcher Säure. Cautelen der Chlorirung wie immer.

Das Chlor wirkte hier viel lebhafter ein als auf das in 40procentiger Salzsäure gelöste Anilin. Kurze Zeit und die Lösung färbte sich schwarzblau und schied reichlich schmierige halbfeste Substanz (A) aus. Nach beendigter Chlorirung und Verdrängung alles freien Chlors wurde ohne weiteres überschüssiges Wasser zugesetzt. Neue beträchtliche Fällung. Die ausgeschiedene Substanz ist abfiltrirt, gewaschen und das Filtrat mit Natronlauge übersättigt worden. Sofort erschien ein dunkles Oel. Ich habe es mittelst Aether gesondert, dann abgestuft destillirt. Anilin nicht zu erkennen. Die Destillation ergab eine oberhalb 200 bis 225° und eine andere von 241 bis 245° kochende Fraction. Beide Destillate erstarrten rasch in der Vorlage.

Die niedriger siedende Partie schoss aus ihrer weingeistigen Lösung an in Krystallen vom Aussehen und dem Schmelzpunkte 69° des Parachloranilins, und war jedenfalls dieser Körper.

Die höher siedende Fraction krystallisirte aus Weingeist in weissen, constant bei 63° schmelzenden Nadeln und konnte hiernach, sowie gemäss den Siedepunktsverhältnissen, nur das gewöhnliche Dichloranilin ($NH_2 : Cl : Cl = 1 : 2 : 4$) sein.

Dunkle Ausscheidung (A). Sie ist an der Luft getrocknet, dann rückfliessend mit Aether gekocht worden. Blos ein Theil löste sich unter dunkler Farbe auf. Ich habe die Lösung mit Natronlauge durchgeschüttelt (B), dann gesondert und abdestillirt. Rückstand ein Gemisch aus schwarzer unerquicklicher Substanz mit viel hellern Krystallnadeln. Nur diese lösten sich in verdünntem warmem Weingeist und wurden durch Umkrystallisiren weiss erhalten. Ihr Schmelzpunkt bleibend 77°. Hiernach war zweifelsohne symmetrisches Trichloranilin entstanden.

Der alkalische, sehr dunkle Auszug (B) schied mit Salzsäure eine schwarze schmierige Masse aus. Beim Kochen mit Wasser destillirte ein Theil davon und bildete eine gelbliche, krystallinische Substanz. Sie enthielt keinen Stickstoff, aber reichlich Chlor, wurde von Sodalösung leicht aufgenommen. An der Luft dunkelte die Verbindung rasch. Ihr Schmelzpunkt lag circa 20° tiefer als derjenige des erwarteten symmetrischen Trichlorphenols. Variirte Versuche ihn zu erhöhen, hatten keinen Erfolg. Jedenfalls indessen war ein gechlortes Phenol entstanden. Nähere Untersuchung steht noch aus.

Noch sei der Einwirkung des Chlors auf eine Lösung von Anilin in sehr stark überschüssiger 20procentiger Salzsäure gedacht.

Die eiskalt gehaltene Lösung dunkelte sofort beim Eintritt des Chlors und schied bald schwarze, theils theerartige, theils scheinbar verkohlte Substanz massenhaft aus.

Ich habe die Reactionsmasse so wie beim letzten Versuch verarbeiten wollen. Doch war jetzt nicht nur alles Anilin verschwunden, sondern auch kein Monochlor- und Dichloranilin nachzuweisen, dagegen erhielt ich reichlich symmetrisches Trichloranilin. Dazu kommen gechlorte Phenole und viele kohleartige, ganz unlösliche Substanz.

Nun Versuche über den Einfluss concentrirter Säuren auf das Verhalten des Anilins zu Brom.

Bromirung des Anilins in 97procentiger Schwefelsäure.

Ich setzte zu einer Lösung von 22g Anilinsulfat in 300 g der obigen Säure 100 g Brom. Das Gemisch wurde bei Zimmertemperatur unter häufigem Durchschütteln 10 Tage sich selbst überlassen. Soweit ersichtlich, hatte eine Reaction nicht stattgefunden. Die schwefelsaure Lösung ist dann von unter ihr gelagertem Brom im Scheidetrichter, von etwas gelöstem Brom durch einen sehr anhaltenden trocknen Luftstrom (fortgesetzt bis zum Versagen der Jodkaliumstärkereaction) befreit, schliesslich in vieles Eiswasser gegossen worden. Kein Niederschlag oder auch nur eine Trübung. Natronlauge, im Ueberschuss zugesetzt, schied ein Oel aus. Dieses ist mittelst Aether gesondert worden. Es destillirte vollständig von 178 bis 185°. Das mit Essigsäureanhydrid bereitete Acetylderivat schmolz direct, auch in den Mutterlaugenkrystallisationen, bei 113°.

Hiernach hatte ich so zu sagen ganz reines Anilin in Händen. Auf 14.4 g dieser Base (in 22 g Sulfat) wurden nahezu 13 g zurückerhalten.

Besonderes Interesse hatte zu ermitteln, ob Brom auf in concentrirter Schwefelsäure gelöstes Anilin nicht im Laufe langer Zeit vielleicht doch einwirkt.

Der oben beschriebene Versuch ist zunächst ganz übereinstimmend (gleiche Mengen u. s. w.) ausgeführt, dann aber die Zeitdauer über 10 Tage hinaus auf gut 4 Monate ausgedehnt worden. Reaction nicht zweifellos ersichtlich. Das freie Brom wurde wie vordem entfernt[1]). Nun aber beim Verdünnen mit Wasser schied die Anilinlösung doch einen festen weissen Körper aus. Menge allerdings bloss ca. $^1/_{10}$ g. Derselbe

[1]) Sulfanilsäure hatte sich ungeachtet der langen Versuchsdauer nicht gebildet. 50 g der so vorbereiteten schwefelsauren Lösung in vielem Wasser wurden mit reinem Baryumcarbonat übersättigt und erhitzt. Das Filtrat enthielt kein Baryum und lieferte auch so gut als keinen Verdampfungsrückstand.

gab an verdünnte Lauge nichts ab, war also frei von halogenirtem Phenol. Er besass ohne Weiteres und nach der Krystallisation aus Weingeist den Schmelzpunkt 119° und überhaupt alle Eigenschaften des symmetrischen Tribromanilins, welche Verbindung somit entstanden war. Die Basen im sauren Filtrat vom Tribromanilin sind nach üblichem Verfahren isolirt worden. Erhalten gegen 10 g rothes Oel. Bromgehalt offenbar nicht beachtenswerth. Auch siedete das Oel nahezu so wie Anilin. Bei der Acetylirung wurde mit leichter Mühe reines Acetanilid (Schmelzpunkt 113°) erhalten, und nur der letzte Verdampfungsrückstand war nicht ganz frei von Brom.

Concentrirte Schwefelsäure schützt also das Anilin vor dem Brom, wie im Hinblick auf die lange Dauer des letzten Versuchs unzweifelhaft wird, noch vollständiger als vor dem Chlor.

Jod im Brom steigert dessen chemische Energie, nach einem beiläufigen Versuch, auch zu dem in der concentrirten Schwefelsäure gelösten Anilin.

Das Brom enthielt ca. 1½ g Jod. Sonstige Ingredientien, die Quanta und andere Details wie bei den zwei letzten Versuchen. Operationsdauer 10 Tage. Brom im Scheidetrichter und durch Luftstrom entfernt. Die nur schwach gefärbte Säure schied mit Wasser ziemlich reichlich schwere weisse Flocken aus. Phenolartiger Körper darin nicht vorhanden. Sie wurden mittelst Aether gesondert. Der krystallinische Rückstand wog 8 g. Durch Krystallisation aus verdünntem Weingeist erhielt ich sofort weisse Nadeln. Gleiche Krystalle lieferte die Mutterlauge. Sie schmolzen bei 119° und siedeten bei 300°, d. h. wie das symmetrische Tribromanilin.

Desgleichen stimmte der Schmelzpunkt 232° ihres Reactionsproducts mit Chloracetyl auf denjenigen des symmetrisch-tribromirten Acetanilids.

Aus dem sauren Filtrat wurden unter Benutzung von Lauge und Aether 9 g eines Oels abgeschieden, welches sich in der Hauptsache als Anilin erwies, indem nur eine minimale Menge oberhalb des Kochpunkts dieses Amins destillirte.

Bromirung des Anilins a) in 65procentiger und b) in 40procentiger Schwefelsäure.

Zur gut gekühlten Lösung von 22 g Anilinsulfat in 300 g der 65procentigen Säure wurden langsam unter Durchschütteln 100 g Brom gesetzt.

Die Flüssigkeit blieb 1—2 Stunden klar, worauf plötzlich ein compacter, durch eingeschlossenes Brom röthlich gefärbter Niederschlag entstand. Nach 24 Stunden habe ich das unveränderte Brom

durch einen sehr anhaltenden Luftstrom soweit möglich entfernt, dann den Niederschlag auf Glaswolle gesammelt. Dem Filtrat konnte mit Aether weder direct noch nach dem Uebersättigen mit Lauge irgend etwas entzogen werden. Hiermit ist die Abwesenheit phenolartiger und basischer Substanz dargethan.

Gerade vordem erwähnter Niederschlag enthielt noch etwas Brom eingeschlossen. Derselbe ist unter 65procentiger Schwefelsäure zerdrückt und damit bis zum Verschwinden allen Broms, dann noch mit Wasser gewaschen worden. Durch Aether ging der Niederschlag leicht in Lösung. Sie gab an Lauge nichts ab. Der abgehobene und abdestillirte Aether hinterliess 45 g einer röthlichen, krystallinischen Substanz. Diese war durch wiederholte Krystallisation ohne weiteres aus verdünntem, warmem Weingeist (oder anderen Solventien) nicht farblos zu erhalten, dagegen bei Mitanwendung von frisch ausgeglühter Thierkohle. Immerhin sind 2—3 Krystallisationen erforderlich. Ich erzielte schliesslich rein weisse, lange Nadeln, welche mit dem symmetrischen Tribromanilin im Schmelzpunkt wie direct, so in den Acetylderivaten, 119° bezw. 232° völlig übereinstimmten.

Demgemäss entsteht bei der Bromirung von Anilin in 65procentiger Schwefelsäure nur allein das symmetrische Tribromanilin.

Sehr rasch vollzieht sich die Bromirung des in nur 40procentiger Schwefelsäure gelösten Anilins. Angewandte Mengen: 10 g Anilin, 200 g Säure und 70 g Brom. Dieses erzeugte in der eiskalten Anilinlösung sofort einen starken, compacten Niederschlag. Weiteres Verfahren wie beim letzten Versuch. Ich erhielt 30 g rohes symmetrisches Tribromanilin. Doch war diesem ziemlich viel rothe schmierige Substanz eingemischt, so das die Reinigung hier noch mehr Umstände machte. Schmelzpunkt der schliesslich weiss erhaltenen Krystallnadeln 119°.

Neben dem symmetrischen Tribromanilin waren nur sehr kleine Mengen eines in Soda löslichen, offenbar phenolartigen Körpers (wahrscheinlich symmetrisches Tribromphenol) entstanden.

Bromirung des Anilins a) in 40procentiger, b) in 20procentiger Salzsäure.

Chlor wirkt auf das in concentrirter Salzsäure gelöste Anilin keineswegs durchgreifend ein. Ganz anders das Brom. Ich setzte zu 10 g Anilin in 200 g 40procentiger Salzsäure nach und nach 70 g Brom. Sofort entstand ein weisser, flockiger Niederschlag. Das überschüssige Brom ist durch einen Luftstrom verjagt, dann der sehr beträchliche Niederschlag abfiltrirt, gewaschen und unter intermediärer Lösung in Aether gesondert worden. Gewichtsmenge 30 g. Derselbe bildete ohne weiteres schon nahezu reines symmetrisches Tribrom-

anilin und wurde durch einmalige Krystallisation aus Weingeist in schneeweissen Nadeln erhalten. Gleiche Krystalle lieferte auch die Mutterlauge. Schmelzpunkt 119°. Derjenige des Acetylderivats 232°.

Neben dem symmetrischen Tribromanilin war eine andere organische Substanz nicht zu entdecken.

Bei einem zweiten Versuch war die Absicht, das in concentrirter Salzsäure gelöste Anilin in Monobromanilin überzuführen.

Angewandt gleich moleculare Mengen Anilin und Brom, bezw. je 10 und 17 g, ausserdem 200 g 40procentiger Salzsäure. Das Brom wurde als Dampf, im Gemisch mit überschüssigem Chlorwasserstoff, in die kalt gehaltene saure Lösung eingeleitet. Auch hier bildete sich in weissen Flocken Tribromanilin. Gewichtsmenge 5 g (Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung 119°).

Lauge erzeugte im Filtrat eine ölige Ausscheidung. Sie wurde mittelst Aether gesondert, dann destillirt. Etwa 3 g gingen über von 178—190°. Da nun eine Zersetzung anzuheben schien und Parabromanilin bekanntlich nicht unverändert siedet, so wurde die Destillation unterbrochen. Gewicht des Rückstandes 11.5 g.

Vorerwähnte 3 g waren in der Hauptsache Anilin. (Chlorkalkreaction, blätterig krystallisirte Acetylverbindung vom Schmelzpunkt 113°.)

Der Destillationsrückstand blieb ölig, enthielt aber dennoch viel Parabromanilin, welches sich in Form seines Acetylderivats (bereitet mit Essigsäureanhydrid) leicht rein darstellen liess. Dasselbe krystallisirte in farblosen Prismen und zeigte bleibend den normalen Schmelzpunkt 165°.

Die Mutterlaugen der ersten Krystallisation enthielten auch Acetanilid und zudem andere schwierig oder nicht krystallisirende Substanz.

Ueberschüssig angewandtes Brom wirkt auf Anilin in 20procentiger Salzsäure noch ähnlich ein, wie in 40procentiger Säure. Doch ist die Reaction weniger glatt.

Dem ausgefällten symmetrischen Tribromanilin (Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung 119°) entzog verdünnte Lauge einen auch in Soda löslichen Körper, welcher leicht sublimirte, aus Weingeist in feinen langen Nadeln krystallisirte und constant bei 90—91° schmolz, während Post den Schmelzpunkt des symmetrischen Tribromphenols zu 92° angiebt.

Die Ausbeute an dieser Substanz, auf 10 g Anilin, war sehr gering. Dagegen wurden nahezu 30 g allerdings noch rohes Tribromanilin erhalten.

Bromirung von Anilin als Bromhydrat in concentrirter Bromkaliumlösung.

15 g Anilinsulfat wurden in warmer concentrirter wässeriger Solution mit 200 g einer kalt gesättigten Bromkaliumlösung versetzt, erkalten gelassen und bei Eiskühlung langsam mit 70 g in Bromkaliumlösung enthaltenem Brom vermischt. Sofort bildete sich ein flockiger, schneeweisser Körper. Er ist nach 24 Stunden abfiltrirt worden. Filtrat frei von organischer Substanz. Ich habe ihn in Aether gelöst. Lauge entzog der Lösung nicht mehr als Spuren eines gebromten Phenols. Der abgehobene, dann abdestillirte Aether lieferte direct weisses, nadelig-krystallinisches, symmetrisches Tribromanilin vom richtigen Schmelzpunkt 119°. Ausbeute 31 g, d. s. 90 pCt. der möglichen Mengen.

Nach dem eben mitgetheilten Verfahren oder durch die Bromirung von Anilin in concentrirter Salzsäure lässt sich das symmetrische Tribromanilin leicht und in beliebiger Menge darstellen.

Chlorirung des Paratoluidins in 97procentiger Schwefelsäure.

30 g Paratoluidinsulfat (staubfein anzuwenden) wurden aufgenommen in 400 g 97procentiger Säure. Ich leitete circa 24 Stunden trockenes Chlor ein. Nach dem Stehen über Nacht war das freie, in der Säure oder darüber im Reactionskolben befindliche Chlor, so weit ersichtlich, noch in Gleichem vorhanden. Es wurde durch einen Luftstrom verdrängt, dann die klare Flüssigkeit in Eiswasser gegossen. Hellgelbe, flockige Ausscheidung. Diese jedoch löste sich in warmem Wasser und kam zur übrigen Lösung. Auf Zusatz von überschüssiger Lauge bildete sich sofort ein Oel. Ich habe es mit Aether extrahirt (welcher an Lauge nichts abgab), daraus abgeschieden, dann destillirt. Das Sieden hub an gegen 195° und war bis etwa 240° Alles übergegangen.

Durch wiederholte abgestufte Destillation erhielt ich 3 Fractionen. Die erste Partie siedete von 195—210° und erstarrte schon im Halse des Fractionskolbens. Sie roch blumenartig und wurde aus warmem verdünntem Weingeist in weissen Schuppen oder Blättern vom Schmelzpunkt 45° erhalten. Ihr langnadelig krystallisirtes Acetylderivat (mittelst Essigsäureanhydrid dargestellt) schmolz bei 147°. Eben angegebene Schmelzpunkte und überhaupt Eigenschaften charakterisiren das *p*-Toluidin und dessen Acetylderivat. Somit war ein Theil des Paratoluidins der Chlorirung entgangen. Mengenbetrag circa 9 g.

Die Fraction vom mittleren Kochpunkt destillirte von 215 bis 226°. Sie bildete ein gelbliches Oel, welches im Kältegemisch erstarrte, aber bei Zimmertemperatur rasch wieder flüssig wurde. Das schwefelsaure Salz der Oelbase löst sich im Wasser leicht, die gut

krystallisirende Salzsäureverbindung dagegen nur schwer auf. Mit Essigsäureanhydrid erhielt ich ein in weissen, feinen Nadeln krystallisirendes Acetylderivat vom Schmelzpunkt 115—116°.

Das *m*-Chlor-*p*-Toluidin nun soll bei 222° sieden, bei 7° schmelzen, seine Acetylverbindung bei 115°, auch werden seinem Sulfat und Chlorhydrat Löslichkeitsverhältnisse wie oben mitgetheilt, zugeschrieben. Ich hatte also die *m*-Chlor-*p*-Base[1]) ($CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 3 : 4$) in Händen. Ungefähre Ausbeute 4 g.

Die letzte höchst siedende Fraction ging über von 230—240° als ein wenig gefärbtes, jedoch an der Luft sich bald röthendes Oel. Im Kältegemisch wurde das Oel sofort fest, konnte nun durch Abpressen zwischen Papier, unter Zugabe von etwas Petroläther, von verunreinigender Substanz befreit werden und liess sich dann aus überschüssigem Petroläther bei niedriger Temperatur in weissen, feinnadeligen Krystallen erhalten. Sie schmolzen bei 25—26°. Die Salzsäure- und Schwefelsäureverbindung des basischen Körpers lösten sich in Wasser gerade umgekehrt wie die entsprechenden Salze des *m*-Chlor-*p*-Toluidins, erstere leicht und letztere nur sehr schwer. Mittelst Lauge aus dem umkrystallisirten Sulfat abgeschiedene Base besass den oben mitgetheilten Schmelzpunkt.

Nach diesen Beobachtungen musste das *o*-Chlor-*p*-Toluidin ($CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4$) entstanden sein, dessen Schmelzpunkt wie oben, Siedepunkt zu 237—238.5° angegeben werden und dessen Salzsäureverbindung leicht, Schwefelsäureverbindung schwer löslich sein soll.

Noch habe ich den Chlorgehalt meines Präparates ermittelt und auf ein Monochlortoluidin, C_7H_8ClN, stimmend befunden.

	Berechnet	Gefunden
Chlor	25.09	25.02 pCt.

Die erhaltene Menge *o*-Chlor-*p*-Toluidin war 7 g.

Hier also hat die concentrirte Schwefelsäure auf die Chlorirung in demselben Sinne orientirend eingewirkt, wie bei Nitrationen.

Chlorirung von *p*-Toluidin in 40procentiger Salzsäure.

Angewandt 30 g Paratoluidinchlorhydrat in 450 g der obigen Säure. Chlorirung bei Eiskühlung durchgeführt. Keine Färbung. Dagegen schied sich nach einer Reihe von Stunden ein gelblicher kompacter Körper aus. Die ganze Masse ist, nach Verjagung des überschüssigen Chlors, in viel Wasser gegossen und die hierbei röthlich gewordene Flüssigkeit vom festen Körper (A) filtrirt worden. Ich verarbeitete das Filtrat unter Zusatz von überschüssiger Lauge

[1]) Litteratur der halogenirten Toluidine, s. Beilstein, II. Aufl., II. Bd., S. 332.

und Extraction des ausgefällten Oels mit Aether. Das Oel, im Gewicht 19 g, siedete zwischen 210—250°. Mehrfache fractionirte Destillation hatte nur geringen Nutzen. Da nach Analogieverhältnissen (s. letzter Versuch) auf die Anwesenheit von *o*-Chlor-*p*-Toluidin und *m*-Chlor-*p*-Toluidin zu schliessen war, deren Sulfate sehr verschiedene Löslichkeit zeigen, so habe ich zum Oel verdünnte Schwefelsäure gesetzt. In der That löste sich ein Theil, während der überwiegende Theil als krystallinisches Salz zurückblieb.

Die aus dem leicht löslichen Sulfat wieder abgeschiedene Oelbase destillirte vollständig zwischen 218—226°, bildete ein wenig lösliches Chlorhydrat und ein feinnadelig, krystallisirtes Acetylderivat vom Schmelzpunkt 114—115°, war daher zweifellos ohne *m*-Chlor-*p*-Toluidin.

Die Base des wenig löslichen Sulfats, gleichfalls ein Oel, bräunte sich bald an der Luft, siedete von 235—242°, erstarrte leicht in einer Kältemischung, schmolz jedoch schnell bei Zimmertemperatur; ihr Chlorhydrat war, nach Erwartung, auch in kaltem Wasser leicht löslich, das spärlicher lösliche Nitrat charakterisirte sich durch vorzügliches Krystallisationsvermögen. Aus diesem Salze wieder frei gemachte Base wurde bei 0° fest, verflüssigte sich aber nicht wie *o*-Chlor-*p*-Toluidin bei 26°, sondern schon bei Zimmertemperatur (13—14°).

Nahezu sicher hatte ich *o*-Chlor-*p*-Toluidin in Händen, aber vermuthlich untermischt mit Spuren eines anderen Körpers, welcher sich noch nicht hat entfernen lassen und den Schmelzpunkt herunterdrückte.

In Folge eines Unfalles mit dem Präparat und da die Darstellung neuer Verbindung nicht mehr möglich war, musste auf weitere Reinigungsversuche verzichtet werden.

Der schon beim Chloriren entstandene Niederschlag (A) wurde in Aether aufgenommen und mit verdünnter Natronlauge geschüttelt. Letztere (B) färbte sich intensiv roth. Der abgehobene Aether lieferte einen weissen Rückstand, welcher in Nadeln krystallisirte, leicht sublimirte und constant bei 60° schmolz. Diese Eigenschaften besitzt Lellmann's *m*-Dichlor-*p*-toluidin ($CH_3 : Cl : Cl : NH_2 = 1 : 3 : 5 : 4$), welches desgleichen mit Salzsäure keine Verbindung eingeht. Menge übrigens sehr gering.

Die röthliche Natronlösung (B) ergab beim Ansäuern einen schmierigen Niederschlag, welcher mit Wasserdampf als ein gelbliches, kresolartig riechendes Oel überging. Das Oel siedete zwischen 270 bis 280° und schied beim Stehen krystallinische Substanz aus. Stickstoff enthielt es nicht (Berlinerblauprobe). Es ist wahrscheinlich ein Gemenge zweier gechlorter Kresole, deren Untersuchung übrigens nicht in den Plan meiner Aufgabe gehörte.

Bromirung von *p*-Toluidin in 39procentiger Salzsäure.

Verhältniss der Stoffe: 20 g salzsaures *p*-Toluidin, 200 g Säure und 80 g Brom. Durch letzteres entsteht sofort ein dicker, flockiger Niederschlag, welcher sich allmählich ballte. Nach 24 Stunden Filtration durch Glaswolle. Der von eingeschlossenem Brom röthlich gefärbte Niederschlag ist durch Zerdrücken und Waschen mit concentrirter Salzsäure, dann mit Wasser gereinigt worden. (Brombeseitigung erforderlich, da sonst auf Wasserzusatz arge Verschmierung eintritt.) Aus dem zunächst vom gelösten Brom durch einen Luftstrom befreiten Filtrat präcipitirte überschüssiges Wasser reichlich weisse Flocken, welche mit dem ersten Niederschlag vereinigt wurden.

Beim Uebersättigen des neuen Filtrats mit Lauge trat keine Fällung ein und der Extractionsversuch mit Aether blieb erfolglos.

Die Niederschläge sind ihrerseits in Aether aufgenommen und aus diesem, nach dem Durchschütteln mit Lauge, wieder abgeschieden worden. Im Laugenauszug nur sehr geringe Menge eines gebromten Kresols. Der gelbliche, nadelige Aetherrückstand krystallisirte aus verdünntem Weingeist in weissen langen Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74°.

Es hatte sich hiernach das indifferente *m*-Dibrom-*p*-toluidin ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1:4:3:5$) gebildet, welches nach Wroblewski bei der Einwirkung von Bromdampf auch auf eine wässerige Lösung von salzsaurem *p*-Toluidin entsteht.

Concentrirte Salzsäure vermag das *p*-Toluidin ebenso wenig wie das Anilin vor dem Brom zu schützen.

Ausbeute an reinem, gut krystallisirtem Dibrom-*p*-toluidin 24 g.

Ich erwähne noch, dass bei der Einwirkung von Brom auf *p*-Toluidin in 65procentiger Schwefelsäure gleichfalls in grosser Menge *m*-Dibrom-*p*-Toluidin entsteht. Ein kresolartiger Körper war nicht nachzuweisen.

Zuletzt eine kurze Mittheilung über noch nicht abgeschlossene Versuche der

Chlorirung und Bromirung des *o*-Toluidins.

Chlor wurde bis zu grossem Ueberschusse durch eine eisgekühlte Lösung von 30 g *o*-Toluidinsulfat in 400 g 98procentiger Schwefelsäure geleitet. Keine besondere Farbenveränderung. Nach Beseitigung allen freien Chlors kam die Lösung in vieles Eiswasser. Ich setzte dazu überschüssige Natronlauge und extrahirte mit Aether. Das vom Aether zurückgelassene rothe Oel, wiederholt fractionirt, siedete zu 6 g von 200—225° und zu 15 g von 230—242°.

Erstere Fraction enthielt reichlich *o*-Toluidin — wie die verschiedenen, so sehr charakteristischen Farbenreactionen genugsam erwiesen — und daneben einen chlorhaltigen Körper.

Der Chlorgehalt der zweiten Fraction stimmte, nach Analysenergebnissen, angenähert auf ein Monochlortoluidin.

Die Monochlorbase bildet zum Theil gut charakterisirte Salze und eine schön krystallisirende Acetylverbindung (Schmelzpunkt 119—120°). Ob nun diese Base mit einem der in der Literatur schon verzeichneten Chlor-*o*-toluidine identisch ist oder nicht, hat sich noch nicht sicher ermitteln lassen.

Dagegen steht fest, dass das Chlor auf eine grosse Partie des *o*-Toluidins, ungeachtet der so sehr überschüssigen concentrirten Schwefelsäure, doch gewirkt hatte.

Brom ist c. p. viel weniger activ.

o-Toluidin- und Schwefelsäuremenge wie beim letzten Versuch. Dazu kamen 120 g Brom. Reaction in 8 Tagen nicht zu erkennen. Die übliche Verarbeitung des Gemisches brachte 15 g nahezu reines, von 194—200° siedendes *o*-Toluidin (Schmelzpunkt der Acetylverbindung 107°) und wenig mehr denn 1 g oberhalb 200—221° destillirtes Oel. Auch diese kleine Fraction enthielt noch viel *o*-Toluidin. Brom kam darin, wie sich anlässlich der qualitativen Probe zeigte, nicht besonders reichlich vor.

Zusammenfassung.

Ueberschüssige concentrirte Säuren beeinflussen die Einwirkung des Chlors und Broms auf aromatische Amine.

Das in 97procentiger Schwefelsäure gelöste Anilin wird durch Chlorgas, selbst bei stundenlang fortgesetztem Einleiten, nur sehr wenig angegriffen. Man konnte es zum allergrössten Theil wieder als solches abscheiden und nur eine geringe Menge war in einen chlorhaltigen Körper, zweifelsohne Parachloranilin, übergegangen.

Relativ leichter als auf Anilin, wirkt Chlor auf in concentrirter Schwefelsäure enthaltenes *p*- und *o*-Toluidin ein. Doch auch hier geräth ein Theil der Amine nicht in Reaction.

Das dieser verfallene *p*-Toluidin war untergeordnet in Metachlor-*p*-toluidin ($CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 3 : 4$), überwiegend in Orthochlor-*p*-toluidin ($CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4$) übergegangen. Aus dem Orthotoluidin hatte sich ein Monochlorderivat von noch nicht ermittelter Constitution gebildet.

Auch bei der Chlorirung in 65procentiger Schwefelsäure blieb eine kleinere Partie Anilin unverändert, aber nicht bei derjenigen in nur 40procentiger Säure. Die Reaction erzeugte hauptsächlich symmetrisches Trichloranilin und geringe Mengen weniger hoch gechlorter

Aniline, überdies entstanden gechlorte Phenole sowie, besonders reichlich in 40procentiger Säure, dunkle, theerartige Körper.

Eine ähnliche Rolle wie die concentrirte Schwefelsäure spielt auch, wenigstens bei den Chlorirungen, ganz concentrirte 40procentige Salzsäure.

Das in solcher Säure aufgenommene Anilin verwandelte sich mit sehr überschüssig eingeführtem Chlorgas allerdings zum grösseren Theil in Parachloranilin (wobei wahrscheinlich isomere Chlorverbindung) und in Trichloranilin, aber ein Theil blieb doch intact.

In 30procentiger Salzsäure gelöstes Anilin gerieth dagegen vollständig in Reaction, welche *p*-Chloranilin, das gewöhnliche Dichloranilin und symmetrisches Trichloranilin erhalten liess.

Bei Anwendung 20procentiger Salzsäure führte die Reaction über die Monochlor- und Dichlorverbindung hinaus zum symmetrischen Trichloranilin und entstand zudem gechlortes Phenol und sehr viel theerartige Substanz.

p-Toluidin in 40procentiger Salzsäure, soweit möglich chlorirt, lieferte *m*-Chlor-*p*-toluidin und sehr wahrscheinlich auch *o*-Chlor-*p*-toluidin, wozu noch *m*-Dichlor-*p*-toluidin ($CH_3 : NH_2 : Cl : Cl = 1 : 4 : 3 : 5$) und gechlorte Kresole kommen.

Brom wirkte auf in 97procentiger Schwefelsäure gelöstes Anilin in 10 Tagen und bei öfterem Umschütteln so gut wie nicht ein. Nach viermonatlichem Stehen war nur ganz spärlich symmetrisches Tribromanilin entstanden. (Sulfanilsäurebildung nicht zu constatiren.) Gleichfalls sehr inactiv verhielt sich das Brom zu in concentrirter Schwefelsäure gelöstem Orthotoluidin.

Nach Zusatz von etwas Jod reagirte das Brom mit Anilin, trotz der vielen conc. Schwefelsäure, nicht unbeträchtlich, unter Bildung hauptsächlich von symmetrischem Tribromanilin.

Auf Anilin in 40procentiger und auch in 65procentiger Schwefelsäure wirkte überschüssiges Brom unter massenhaftem Auftreten von symmetrischem Tribromanilin. Gebromtes Phenol entstand nur in der verdünnteren Säure.

Concentrirte Salzsäure gewährt dem Anilin und *p*-Toluidin auffallender Weise so gut als keinen Schutz vor dem Brom.

Das Anilin wurde aus dieser Säure durch überschüssiges Brom sofort als symmetrisches Tribromanilin, das *p*-Toluidin in Form des *m*-Dibrom-*p*-toluidins ($CH_3 : NH_2 : Br : Br = 1 : 2 : 3 : 5$) abgeschieden. Nebenproducte beinahe null.

Es würde Interesse haben, das Verhalten des Broms zu solchen Aminen auch in gesättigter Bromwasserstoffsäure kennen zu lernen.

Aus einer Lösung des Anilinbromhydrats in Bromkaliumlösung fällte überschüssiges Brom augenblicklich weisses, symmetrisches Tribromanilin.

Bemerkenswerth unter den erwähnten halogenirten Aminen ist das in Metalage zum Amid substitutirte sogen. Orthochlor-*p*-toluidin ($CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4$), welches aus dem *p*-Toluidin durch Chlor in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, nicht aber, soweit mir bekannt, unter anderen Umständen entsteht. Die concentrirte Säure scheint also auf die Chlorirung, mindestens in diesem Falle, orientirend einzuwirken.

Bei den Versuchen mit Anilin war solche Wirkung nicht zu beobachten. Weder wurde Metachlor- oder Metabromanilin, noch auch ein höher halogenirtes Anilin erhalten, welches auf die Präexistenz dieser Basen hätte schliessen lassen, sondern immer symmetrisches Trichlor-, bezw. Tribromanilin. In Betracht natürlich kommt hier, dass im *p*-Toluidin der Paraort zum Amid occupirt, im Anilin noch frei ist.

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

---

461. K. Buchka und Ch. Sprague: Ueber den Thiacetessigester.

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

Vor längerer Zeit[1]) berichtete der Eine von uns (B.) über das zuerst von H. Hübner gewonnene Einwirkungsproduct des Halbchlorschwefels auf Natriumacetessigester, das sogenannte Acetessigestersulfid oder den Thiacetessigester. Die Analysen dieser Verbindung hatten ergeben, dass sie die Zusammensetzung $C_{12}H_{18}O_6S$ besitzt[2]), und mithin nach folgender Gleichung entstanden war:

$$2\,CH_3 . CO . CHNa . COOC_2H_5 + S_2Cl_2 = S + 2\,NaCl + C_{12}H_{18}O_6S.$$

Auf Grund dieses Ergebnisses der Analyse, sowie der Entstehungsweise war für den Thiacetessigester die folgende Constitutionsformel aufgestellt worden:

$$\begin{array}{l} CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \\ \qquad\qquad\quad \rangle S \\ CH_3 . CO . CH . COOC_2H_5 \end{array}$$

Dieselbe Verbindung erhielt Delisle[3]) einige Zeit später bei der Einwirkung von Zweifach-Chlorschwefel auf Acetessigester. Eine

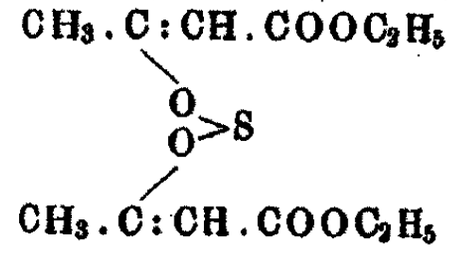
---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2090.

[2]) In den a. a. O. S. 2092 mitgetheilten Analysenergebnissen muss es heissen: Gefunden S 11.43 u. s. w. statt: O 11,43 u. s. w.

[3]) Diese Berichte XX, 2008.

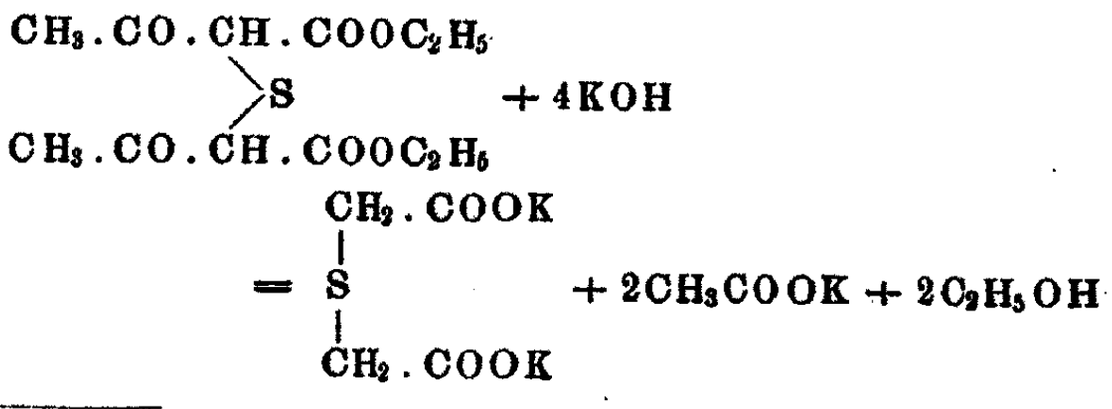
anfangs für das hier erhaltene Reactionsproduct aufgestellte Formel $C_{10}H_{14}O_6S$ berichtigte Delisle selbst in einer zweiten Mittheilung [1]), in welcher er auch die Identität seiner Verbindung mit dem »Acetessigestersulfid« feststellte, und durch mehrfache Analysen die Formel $C_{12}H_{18}O_6S$ bestätigte. Gleichzeitig erwähnte Delisle, dass diese Verbindung bei verschiedenen Reductionsversuchen den Schwefel stets als Schwefelwasserstoff abgiebt, und dass er daher geneigt sei, den erhaltenen Körper als eine ätherartige Verbindung von der Constitution:



aufzufassen.

Schon vor dem Erscheinen dieser letzten Mittheilung Delisle's hatte der eine von uns die durch andere Umstände zurückgeschobene Untersuchung des Thiacetessigesters — wie diese Verbindung in Zukunft genannt sein mag — wieder aufgenommen, zu dem Zwecke, die Constitution aufzuklären, bezw. Beweise für die früher aufgestellte Constitutionsformel beizubringen, und gleichzeitig zu ermitteln, in welchem Umfange die bei der Bildung des Thiacetessigesters angewandte Reaction zur Bildung ähnlicher schwefelhaltiger Verbindungen Anwendung finden könne.

Noch vor Abschluss dieser Versuche erschien eine Arbeit von Schönbrodt [2]) über einige Derivate des Acetessigesters, in welcher derselbe mittheilt, dass der Thiacetessigester auch erhalten wird beim Erhitzen des Kupferacetessigesters mit Schwefel und Benzol. Der genannte Autor bestätigte wiederum die Richtigkeit der Formel $C_{12}H_{18}O_6S$, und brachte durch die ihm gelungene Spaltung des Thiacetessigesters in Thiodiglycolsäure beim Erhitzen mit Aetzkali den Beweis für die Richtigkeit der seiner Zeit von dem einen von uns aufgestellten Constitutionsformel:



[1]) Diese Berichte XXII, 306.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 258, 197.

Diese letztere Arbeit nun, welche in verschiedenen Punkten unsere Untersuchungen über den Thiacetessigester berührt, ist die Veranlassung für uns, einen Theil unserer Versuche schon jetzt zu veröffentlichen, soweit dieselben abgeschlossen sind, und geeignet scheinen, ein weiteres Licht auf das chemische Verhalten des Thiacetessigesters zu werfen.

1. Die Darstellung des Thiacetessigesters.

Der Thiacetessigester war zuerst, wie erwähnt, von H. Hübner durch Einwirkung von Halbchlorschwefel auf trocknen Natriumacetessigester, der mit Benzol übergossen war, dargestellt worden. Die immerhin mit dieser Darstellungsweise verbundenen Unbequemlichkeiten waren für den einen von uns die Veranlassung gewesen, nach einer bequemeren Darstellungsmethode zu suchen, bei welchen Versuchen zunächst Kupferacetessigester und Halbchlorschwefel, dann aber freier Acetessigester und sowohl Halbchlorschwefel wie Zweifachchlorschwefel zusammengebracht wurden. Diese letztere Darstellungsweise, die a. a. O. zuerst von Delisle veröffentlicht wurde, verdient entschieden den Vorzug vor der älteren Methode, und auch vor dem von Schönbrodt eingeschlagenem Wege. Denn es wird so nicht nur die vorherige Darstellung des Natrium- oder Kupferacetessigesters umgangen, sondern man kann auch grössere Mengen Acetessigester mit einem Male verarbeiten. Und während Schönbrodt aus 50 g Kupferacetessigester nur 7 g reinen Thiacetessigester erhielt, gelingt es mit Leichtigkeit, aus 100 g Acetessigester und der entsprechenden Menge von Zweifachchlorschwefel 60—70 g Thiacetessigester sofort in reinem Zustande zu gewinnen.

Die von dem Einen von uns gemachte Beobachtung, dass auch bei Anwendung von Halbchlorschwefel nur ein Schwefelatom in zwei Moleküle Acetessigester eingeführt wird, findet übrigens ihre Bestätigung in den Versuchen von Schönbrodt, welcher fand, dass auch beim Erhitzen des Kupferacetessigesters mit überschüssigem Schwefel nur wieder Thiacetessigester neben freiem Schwefel gewonnen wird. Um die schwierige Reinigung des Thiacetessigesters von dem mechanisch beigemengten Schwefel zu vermeiden, ist es daher jedenfalls am empfehlenswerthesten, Acetessigester und Zweifachchlorschwefel nach folgenden Verhältnissen auf einander einwirken zu lassen:

$$2CH_3.CO.CH_2.COOC_2H_5 + SCl_2 = C_{12}H_{18}O_6S + 2HCl.$$

2. Die Zusammensetzung des Thiacetessigesters.

Da die von dem Einen von uns mitgetheilte Formel $C_{12}H_{18}O_6S$ seiner Zeit auf Grund mehrfacher Analysen aufgestellt war, und die, wie schon angegeben, von Delisle anfangs mitgetheilten abweichenden

Zahlen später von ihm selbst berichtigt wurden, so erschien es uns unnöthig, die erwähnte Formel durch eine nochmalige Wiederholung der Analysen zu bestätigen. Dahingegen versuchten wir das Moleculargewicht des Thiacetessigesters festzustellen. Da derselbe beim Versuch, ihn zu destilliren, sich zersetzt, so waren wir zur Ermittelung der Moleculargrösse auf die Raoult'sche Methode der Bestimmung der molecularen Gefrierpunktserniedrigung angewiesen.

Wir benutzten zu dem Zwecke ein durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigtes Präparat, und verwandten zur Ermittelung der Gefrierpunktserniedrigung den von K. Auwers [1]) beschriebenen Apparat. Als Lösungsmittel diente Eisessig. Wir fanden folgende Zahlen:

I. Erstarrungspunkt des Eisessigs 16.105°.

Angewandt: 1.4982 g Thiacetessigester in 104.1 g Eisessig.

Gefunden			
E.	C.	A.	M.
15.890°	0.215	0.149	261

II. Erstarrungspunkt des Eisessigs 16.18°.

Angewandt: 2.0089 g Thiacetessigester in 109.5 g Eisessig.

Gefunden			
E.	C.	A.	M.
15.895°	0.285	0.155	251

	Theorie	Versuch	
		I.	II.
Moleculargewicht	290	261	251

Durch diese Bestimmung dürfte, wenn auch die gefundenen Zahlen von dem von der Theorie geforderten Werthe etwas abweichen, im Zusammenhang mit den Ergebnissen der Analyse die Formel $C_{12}H_{18}O_6S$ für den Thiacetessigester endgültig bewiesen sein.

3. Die physikalischen Eigenschaften des Thiacetessigesters.

Bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse des Thiacetessigesters können wir nur die von Schönbrodt a. a. O. gemachten Angaben bestätigen. Sehr schön krystallisirt die Verbindung aus Eisessig oder aus Benzol. Die Angaben über den Schmelzpunkt des Thiacetessigesters sind bei den verschiedenen Autoren dagegen nicht ganz übereinstimmend. Buchka fand zuerst den Schmelzpunkt bei 81°; Delisle gab denselben bei 83—84° an (aus Benzol umkrystallisirt). Aus Alkohol umkrystallisirt sollte der Thiacetessigester schon bei 75° weich werden, aber erst bei 90—91° vollständig geschmolzen sein. Endlich giebt Schönbrodt den Schmelzpunkt 90° an. Wir hatten nun verschiedentlich den Schmelzpunkt der aus Benzol umkrystallisirten

[1]) Diese Berichte XX, 701.

Verbindung bei 99°, einmal auch erst bei 106—110° gefunden, Beobachtungen, die auch Delisle nach einer privaten Mittheilung gemacht hat.

Unter diesen Umständen hielten wir es für geboten, zunächst festzustellen, ob überhaupt eine einheitliche Verbindung, oder vielleicht ein Gemisch von verschieden hoch schmelzenden Verbindungen vorliege. Indessen schwankten die Schmelzpunktsbestimmungen in ganz unregelmässiger Weise, und es gelang auch nach oftmals wiederholtem Umkrystallisiren nicht, neben dem Thiacetessigester noch eine zweite Verbindung nachzuweisen; vielmehr erschien der erhaltene Körper bis auf die letzten aus den Mutterlaugen gewonnenen Krystallisationen stets vollkommen einheitlich.

Wir versuchten daher weiter zu ermitteln, ob vielleicht das angewandte Lösungsmittel einen Einfluss auf den Schmelzpunkt in der Weise ausübe, dass die Verbindung aus Alkohol oder Benzol mit Krystallalkohol oder Krystallbenzol krystallisire, und dann je nach den Umständen verschieden hoch schmelze. Zu dem Zwecke erhitzten wir zunächst eine aus Alkohol umkrystallisirte Probe längere Zeit auf 100°. Es findet bei dieser Temperatur eine stete Gewichtsabnahme, aber unter vollständiger Zersetzung der Substanz statt. Auf 65° erhitzt aber verloren 0.399 g Substanz nur 0.0003 g = 0.07 pCt. an Gewicht. Es geht also bei dieser Temperatur jedenfalls kein Krystallalkohol fort. Ebenso zeigte eine aus Benzol umkrystallisirte Probe beim Erhitzen auf 100° eine stete Gewichtsabnahme unter gleichzeitiger Zersetzung. Im Alkoholbade erhitzt verloren 0.6839 g Substanz aber nur 0.0036 g = 0.5 pCt. an Gewicht. Es ist also auch ein Gehalt an Krystallbenzol nicht nachweisbar.

Es war daher nur noch möglich, die beobachteten Unregelmässigkeiten beim Schmelzen des Thiacetessigesters auf äussere Umstände, z. B. die Art des Erhitzens und eine etwaige ungleichmässige Erwärmung, zurückzuführen. Dies scheinen nun in der That auch die folgenden Versuche zu beweisen.

Die lufttrockene Substanz wurde in unten geschlossenen Haarröhrchen theils im Schwefelsäurebade ohne Umrühren, theils im Wasserbade unter beständigem Umrühren bis zum Schmelzen erhitzt. Wir fanden:

I. Aus Alkohol umkrystallisirt:

	(Im Schwefelsäurebade)			(Im Wasserbade, unter Umrühren)		
Schmelzpunkt	82	84	82—83°	75—76	75—77	79°

II. Aus Benzol umkrystallisirt:

	(Im Wasserbade, unter Umrühren)	
Schmelzpunkt	75—78	75—77°

III. Aus Eisessig umkrystallisirt:

	(Im Wasserbade, unter Umrühren)
Schmelzpunkt	76°.

Dass der Schmelzpunkt bisweilen noch höher beobachtet wurde, ist schon erwähnt. Wie man sieht, liegt aber der Schmelzpunkt des aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisirten Thiacetessigesters bei vorsichtiger gleichmässiger Erwärmung im Mittel bei 76°; und der Thiacetessigester scheint daher nur ein besonders auffallendes Beispiel dafür zu bieten, wie sehr die Höhe des beobachteten Schmelzpunktes durch äussere Umstände, vor allem durch eine ungleichmässige Erwärmung beeinflusst werden kann. Ausserdem spielt auch hier wahrscheinlich die Form des angewandten Haarröhrchens eine gewisse Rolle [1]).

4. Das Natriumsalz des Thiacetessigesters.

Um festzustellen, ob in dem Thiacetessigester noch durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome vorhanden seien, versuchte der Eine von uns schon vor längerer Zeit, in Gemeinschaft mit Hrn. O. Pampel, ein Natriumsalz des Esters darzustellen. In der That erhält man auch beim Eintragen berechneter Mengen von metallischem Natrium in Drahtform in eine Lösung von Thiacetessigester in wasserfreiem Aether nach zwölfstündigem Stehen das Natriumsalz in Form eines feinen Pulvers.

Die Analyse ergab:

0.3000 g Substanz gaben nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0.1200 g Na_2SO_4.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}O_6SNa_2$
Na	12.91	13.77 pCt.

Bei der Einwirkung von Salzsäure auf das Natriumsalz wird der Thiacetessigester wieder zurückgebildet.

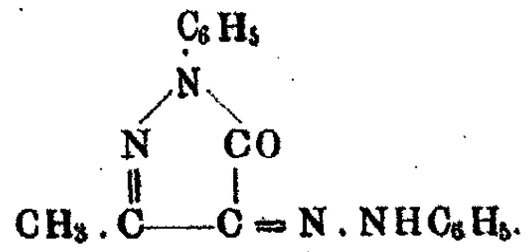
5. Die Einwirkung von Hydrazinen auf Thiacetessigester.

Um die Ketonnatur des Thiacetessigesters festzustellen, untersuchten wir zunächst die Einwirkung von Phenylhydrazin auf denselben. Beim Vermischen des Thiacetessigesters mit dem Phenylhydrazin findet schon von selbst eine Erwärmung und ein Entweichen von Schwefelwasserstoff statt. Die Umsetzung wird durch Erhitzen auf dem Wasserbade zu Ende geführt. Sobald das Gemisch fest geworden ist unterbricht man das Erwärmen, und zieht die Masse durch wiederholtes Kochen mit Alkohol, oder besser mit Chloroform aus. Ungelöst bleibt ein gelber Körper zurück, welcher in allen üblichen Lösungsmitteln unlöslich ist, in Alkalien aber sich mit gelber Farbe auflöst. Auf die Zusammensetzung dieser Verbindung, deren Ausbeute von den Versuchsbedingungen abhängt, kommen wir noch wieder zurück.

---

[1]) Vergl. H. Landolt, Ueber die genaue Bestimmung des Schmelzpunktes organischer Substanzen. Zeitschr. für physik. Chemie 1889, Bd. IV, 349 ff.

Aus der alkoholischen oder Chloroformlösung scheidet sich beim Eindampfen ein in rothgelben Nadeln krystallisirender Körper in reichlicher Menge aus, welcher bei 156° schmilzt, und in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. löslich ist. Dieser Körper erwies sich als identisch mit dem zuerst von Knorr[1]) auf verschiedenen Wegen erhaltenen Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon oder »Phenylmethylpyrazolonazobenzol«:



Die Analysen ergaben nämlich Folgendes:

I. 0.2670 g Substanz gaben 0.6808 g Kohlensäure und 0.1466 g Wasser.
II. 0.2410 g Substanz gaben 0.6128 g Kohlensäure und 0.1175 g Wasser.
III. 0.1718 g Substanz gaben 30.2 ccm feuchten Stickstoff bei 740 mm Druck und 8° C.
IV. 0.2491 g Substanz gaben 44.7 ccm feuchten Stickstoff bei 745 mm Druck und 21° C.
V. 0.1361 g Substanz gaben 25.1 ccm feuchten Stickstoff bei 751 mm Druck und 19° C.

	Gefunden					Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	V.	für $C_{16}H_{14}N_4O$
C	69.54	69.34	—	—	—	69.01 pCt.
H	6.10	5.41	—	—	—	5.04 »
N	—	—	20.72	20.01	20.94	20.14 »

Besondere Versuche zeigten ausserdem noch, dass die Verbindung schwefelfrei war.

Zur weiteren Identificirung wurde die gleiche Verbindung nach der Vorschrift von Knorr (a. a. O.) durch Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf das Phenylmethylpyrazolon dargestellt, bei welchen Versuchen wir von Hrn. Rockwood unterstützt wurden.[2])

Die auf diesen beiden Wegen erhaltenen Verbindungen erwiesen sich als vollständig identisch.

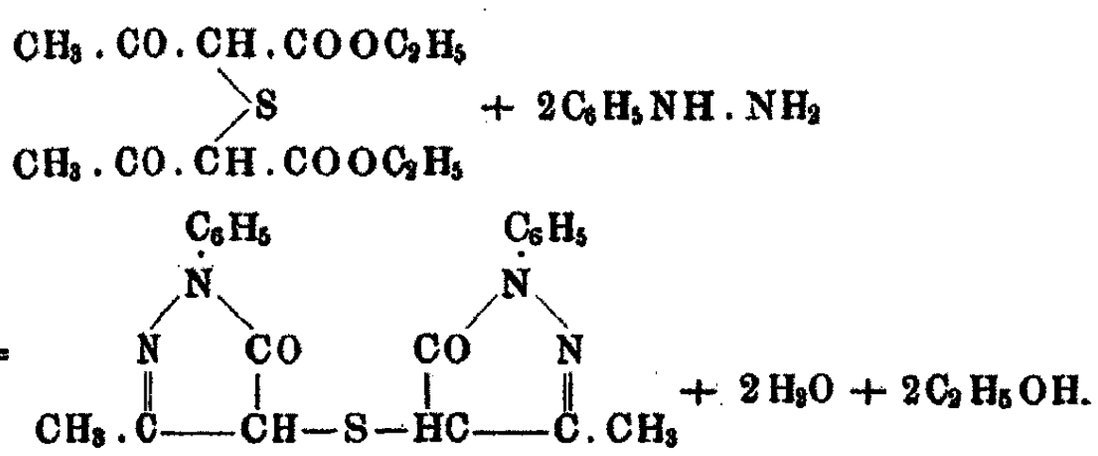
---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 183 ff.

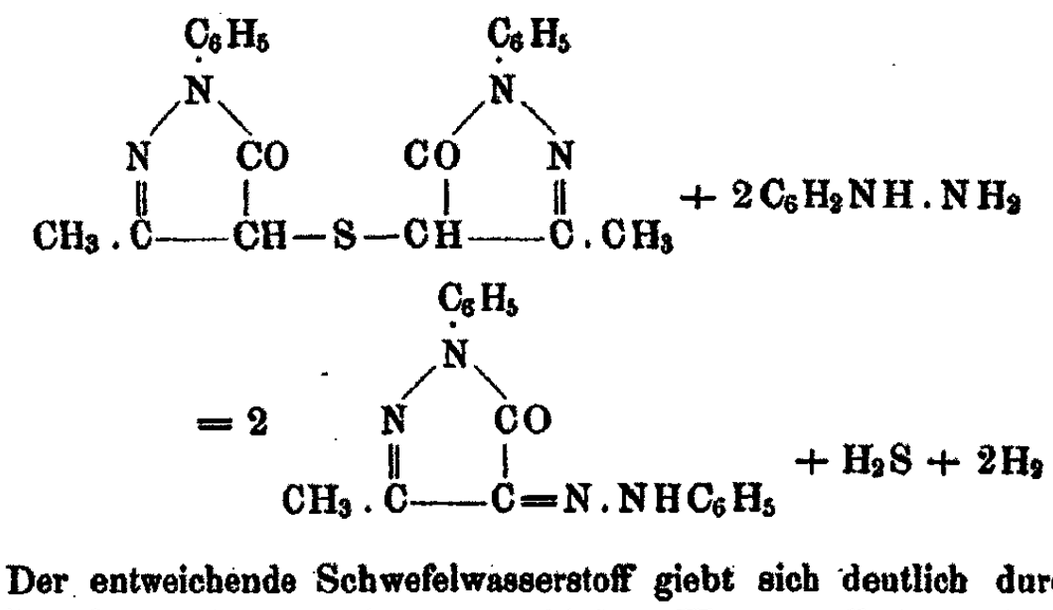
[2]) Wie Hr. Rockwood fand, entstehen beim Erhitzen von 1 Molekül Acetessigester mit 4 Molekülen Phenylhydrazin auf freier Flamme (10 Minuten lang) neben dem Bisphenylmethylpyrazolon in kleiner Menge rothgelbe, in Alkohol lösliche Krystalle vom Schmelzpunkt 155°, die mit dem besprochenen Hydrazon identisch zu sein scheinen. Die Entstehung dieser Verbindung unter den angegebenen Verhältnissen ist immerhin auffallend.

Die Entstehung dieser Verbindung aus dem Thiacetessigester und Phenylhydrazin lässt sich auf folgende ungezwungene Weise erklären.

Zunächst condensiren sich zwei Moleküle Phenylhydrazin mit einem Molekül des Thiacetessigester unter vorübergehender Bildung des folgenden Körpers:



Diese Verbindung setzt sich aber theilweise sogleich weiter um mit zwei Molekülen Phenylhydrazin und bildet das erwähnte Hydrazon:



Der entweichende Schwefelwasserstoff giebt sich deutlich durch den Geruch zu erkennen; der ausgeschiedene Wasserstoff aber reducirt überschüssiges Phenylhydrazin zu Anilin und Ammoniak. Mit dieser Annahme steht auch im Einklange, dass von diesem Hydrazon um so mehr sich bildet, je mehr Phenylhydrazin in Anwendung kommt.

In der im Eingange erwähnten Arbeit theilt Schönbrodt nun eine höchst sonderbare Reaction mit, welche die soeben beschriebene Bildungsweise des Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazons auf das engste berührt. Schönbrodt erhielt nämlich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chlor - Brom - oder Jodacetessigester eine in rothgelben Nadeln krystallisirende, bei 157° schmelzende Verbindung, welche der genannte Autor als das Phenylmethylisonitrosopyrazolon ansieht. Die Entstehung dieser Verbindung erklärt Schönbrodt auf folgende Weise.

Die merkwürdige Bildung der Nitrosoverbindung soll auf einer Theilung der Elemente des Wassers zwischen zwei Molekülen Phenylhydrazin beruhen:

»das eine wird durch den Wasserstoff in Ammoniak und Anilin gespalten, während das andere, den Sauerstoff aufnehmend, Anilin und Oxim liefert:

$$\begin{matrix} C_6H_5NH.NH_2 \\ C_6H_5NH.NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ HH \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5NH_2 + NOH \\ C_6H_5NH_2 + NH_3. \end{matrix}$$

Der Eintritt des »Oxims« in das Pyrazolon soll dann folgendermaassen stattfinden:

Zunächst verbindet sich der halogensubstituirte Acetessigester mit einem Molekül Phenylhydrazin zu einem halogensubstituirten Phenylmethylpyrazolon:

$$C_6H_5NH.NH_2 + CH_3.CO.CHCl.COOC_2H_5$$

$$= \begin{matrix} & & C_6H_5 \\ & & N \\ & N & \quad CO \\ & \| & \quad | \\ CH_3.C & \text{——} & CHCl \end{matrix} + H_2O + C_2H_5.OH.$$

Dieses halogensubstituirte Phenylmethylpyrazolon setzt sich sodann mit zwei weiteren Molekülen Phenylhydrazin unter Bildung von salzsaurem Phenylhydrazin und einer Verbindung um, die durch die Einwirkung des bei der ersten Umsetzung entstandenen Wassers sofort die eben erwähnte Oxydation erleidet, während das salzsaure Phenylhydrazin reducirt wird:

$$\begin{matrix} & & C_6H_5 \\ & & N \\ & N & \quad CO \\ & \| & \quad | \\ CH_3.C & \text{——} & CH.NH.NHC_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5NH.NH_2.HCl + H_2O$$

$$= \begin{matrix} & & C_6H_5 \\ & & N \\ & N & \quad CO \\ & \| & \quad | \\ CH_3.C & \text{——} & C{=}NOH \end{matrix} + 2C_6H_5NH_2 + NH_4Cl.$$

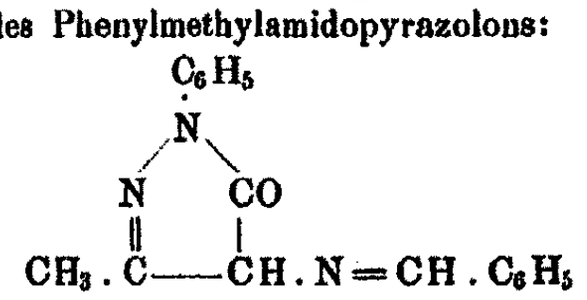
Wir müssen gestehen, dass uns diese höchst eigenthümliche Reaction sehr auffällig erschien, und es drängte sich uns die Vermuthung auf, ob nicht vielleicht die von Schönbrodt als das Phenylmethylisonitrosopyrazolon angesprochene, in rothgelben glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 157° krystallisirende Verbindung identisch sei mit dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, das gleichfalls rothgelbe, glänzende Nadeln bildet, bei 155° schmilzt, und das

wir aus dem schwefelsubstituirten Acetessigester und Phenylhydrazin gewonnen hatten. Sollten die halogensubstituirten Acetessigester unter gleichen Bedingungen sich so ganz anders verhalten als der Thiacetessigester, und mit Phenylhydrazin statt des erwähnten Hydrazons das Phenylmethylisonitrosopyrazolon bilden? (Dass unter veränderten Versuchsbedingungen die Condensation des Phenylhydrazins mit dem Chloracetessigester anders verlaufen kann, hat ja Bender[1]) bereits nachgewiesen.)

Eine eingehende Prüfung der von Schönbrodt zur Identificirung der angeblichen Isonitrosoverbindung erbrachten Beweise, und eine theilweise Wiederholung seiner Versuche hat denn in der That auch die Berechtigung unserer Zweifel dargethan.

Beginnen wir zunächst mit den beiden letzten von Schönbrodt mitgetheilten Beweisen.

Der genannte Autor führt an, dass er aus seinem Phenylmethylisonitrosopyrazolon durch Reduction mit Zinkstaub in Eisessiglösung und Vermischen der abfiltrirten Lösung mit Benzaldehyd die Benzylidenverbindung des Phenylmethylamidopyrazolons:



erhalten habe.

Dieser Körper ist nun ohne Zweifel auch unter den angegebenen Bedingungen entstanden, und durch die mitgetheilten Eigenschaften zur Genüge charakterisirt. Aber die Entstehung dieser Verbindung unter den erwähnten Verhältnissen ist kein Beweis dafür, dass Schönbrodt auch wirklich das Phenylmethylisonitrosopyrazolon unter Händen hatte.

Die Bildung des angeführten Condensationsproduktes mit Benzaldehyd ist ja bedingt durch die vorherige Bildung des Phenylmethylamidopyrazolons; und sofern das Phenylmethylisonitrosopyrazolon bei der Einwirkung reducirender Mittel in Phenylmethylamidopyrazolon übergeführt wird, kann man die Bildung des Phenylmethylbenzylidenamidopyrazolons zur Erkennung der Nitrosoverbindung verwenden. Aber jede andere Verbindung, welche bei der Einwirkung von nascirendem Wasserstoff in Phenylmethylamidopyrazolon umgewandelt wird, muss sich ebenso verhalten; und das ist mit dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, das nach Knorr[2]) beim Behandeln mit Zinkstaub und Eissessig in Anilin und Phenylmethylamidopyrazolon gespalten wird, in der That auch der Fall.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2747.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 238, 184.

Denn als wir das aus Phenylmethylpyrazolon und Diazobenzolchlorid erhaltene Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon in Eisessig lösten, und die Lösung mit Zinkstaub versetzten, trat alsbald Entfärbung ein, und die abfiltrirte Lösung gab mit einer eisessigsauren Lösung von Benzaldehyd vermischt zunächst eine gelbe Färbung, dann auf Wasserzusatz einen allmählich erstarrenden hellgelben Körper, der bei 182.5 schmolz.

Es ist in der That also auch hier das Condensationsproduct entstanden.

Durch die von Schönbrodt mitgetheilte Ueberführung der bei 157° schmelzenden rothen Nadeln in das Phenylmethylbenzylidenamidopyrazolon ist mithin ein Beweis für das Vorhandensein des Phenylmethylisonitrosopyrazolons nicht gegeben.

Ebenso verhält es sich aber auch mit dem letzten Beweise Schönbrodt's: der Ueberführung der angeblichen Isonitrosoverbindung in die Rubazonsäure. Die Rubazonsäure entsteht ja nach Knorr[1]) bei der Oxydation des Phenylmethylamidopyrazolons, und lässt sich am besten darstellen durch Reduction des Phenylmethylisonitrosopyrazolons mit Zinkstaub in Eisessiglösung, und darauf folgende Oxydation der entstandenen Amidoverbindung mit Eisenchlorid.

Unter den gleichen Bedingungen wurde auch der von Schönbrodt aus den halogensubstituirten Acetessigestern und Phenylhydrazin gewonnene Körper in Rubazonsäure umgewandelt, die durch ihre Eigenschaften, wie durch eine Analyse als solche erkannt wurde (a.a.O.). Aber der gleiche Einwand, der gegen den zuerst angeführten Beweis erhoben wurde, lässt sich auch hier machen: Auch das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon wird voraussichtlich, da es durch Eisessig und Zinkstaub zu Phenylmethylamidopyrazolon reducirt wird, in die Rubazonsäure übergeführt werden können.

Dies gelingt nun auch wirklich. Wenn man das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon in Eisessig löst, mit Zinkstaub reducirt, und die abfiltrirte Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so beginnt alsbald eine Ausscheidung von rothen Flocken, die sich in Alkalien mit prachtvoller, violettrother Farbe lösen und bei 185° schmelzen. Es ist also in der That auch hier Rubazonsäure entstanden, und die Bildung dieser Verbindung aus dem von Schönbrodt erhaltenen Körper kann nicht als ein Beweis dafür gelten, dass der letztere das Phenylmethylisonitrosopyrazolon sei.

Es ergiebt sich also aus dem Vorstehenden, dass die zur Erkennung der angeblichen Isonitrosoverbindung von Schönbrodt angestellten Versuche nichts beweisen, weil auch andere Verbindungen, die bei der Reduction Phenylmethylamidopyrazolon bilden, sich ebenso verhalten wie der Nitrosokörper.

Wir haben sodann aber auch noch nach directen Beweisen dafür gesucht, dass Schönbrodt das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon, und nicht die Isonitrosoverbindung unter Händen hatte.

Schönbrodt stützt seine mitgetheilte Annahme in erster Linie auf die Analysen der angeblichen Isonitrosoverbindung.

Die Analysen ergaben nämlich:

	Gefunden			Ber. für Phenylmethyl-isonitrosopyrazolon
	I.	II.	III.	$C_{10}H_9N_3O_2$
C	58.93	—	—	59.11 pCt.
H	5.09	—	—	4.43 »
N	—	20.91	19.99	20.7 »

Das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon verlangt:

C	69.01 pCt.
H	5.04 »
N	20.14 »

Wie man sieht, kann allerdings die Stickstoff- und Wasserstoffbestimmung hier keinen Ausschlag geben; die eine ausgeführte Kohlenstoffbestimmung stimmt aber mit dem von der Theorie für die Nitrosoverbindung geforderten Werth überein, und weicht um 10 pCt. von den Zahlen für das Hydrazon ab.

Wir hielten es daher für nothwendig, nach den Angaben von Schönbrodt die angebliche Nitrosoverbindung durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Chloracetessigester (nach der Methode von Allihn gewonnen) darzustellen, und eine Reihe von Analysen auszuführen.

Die Analysen ergaben Folgendes:

I. 0.3441 g Substanz gaben 0.8713 g Kohlensäure und 0.1721 g Wasser.

II. 0.3011 g Substanz gaben 0.7680 g Kohlensäure und 0.1385 g Wasser.

III. 0.2297 g Substanz gaben 41 cc feuchten Stickstoff bei 750 mm Druck und 14° C.

	Gefunden			Ber. für $C_{16}H_{14}N_4O$
	I.	II.	III.	
C	69.06	69.57	—	69.01 pCt.
H	5.55	5.11	—	5.04 »
N	—	—	20.72	20.14 »

Die mitgetheilten Analysen stimmen also gleichfalls mit unserer Annahme überein, dass die vorliegende Verbindung das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon sei.

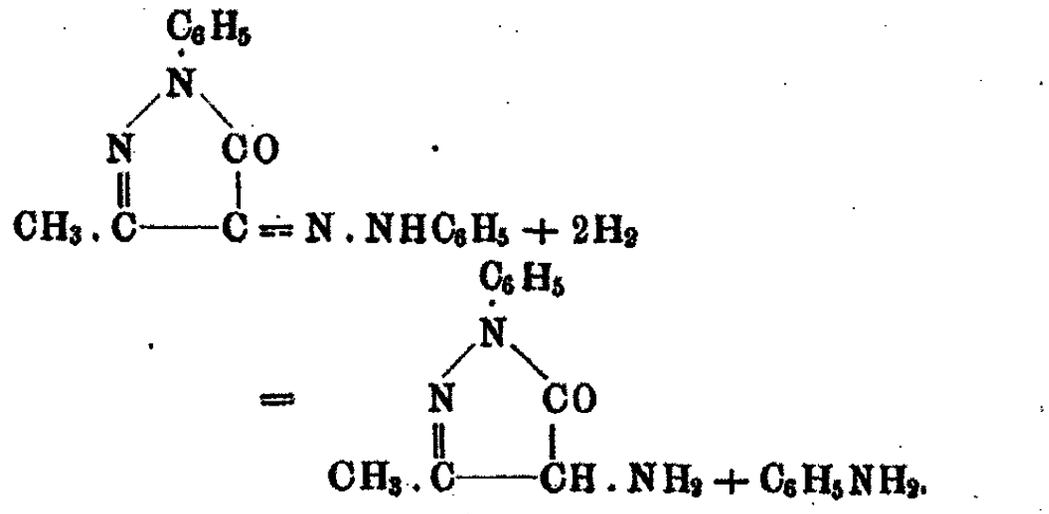
Nun hat Schönbrodt weiter aber auch noch angeführt, dass seine angebliche Isonitrosoverbindung beim Behandeln mit concentrirter

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 210.

Salpetersäure in das Phenylmethylnitropyrazolon vom Schmelzpunkt 127°, allerdings in minimaler Menge, übergeführt worden sei. Auch diesen Versuch haben wir mit dem nach Schönbrodt's Angaben aus Chloracetessigester und Phenylhydrazin gewonnenen Körper angestellt. Wir erhielten dabei aber nicht eine bei 127° schmelzende Verbindung, sondern gelbe Krystalle, die bei 265—275° schmolzen. Nach Knorr's Angaben soll aber auch das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon beim Behandeln mit concentrirter Salpetersäure eine bei 275° schmelzende Nitroverbindung geben.

Endlich untersuchten wir auch noch die bei der Reduction der angeblichen Isonitrosoverbindung mit Zink und Eisessig sich bildenden Körper. Wenn hier wirklich die Isonitrosoverbindung vorlag, so war nur die Entstehung der entsprechenden Amidoverbindung zu erwarten. Wenn aber das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon vorlag, so mueste bei der Reduction neben dem Phenylmethylamidopyrazolon auch Anilin sich bilden:



In der That gelang es nun auch, bei der Reduction des fraglichen Körpers mit Eisessig und Zinkstaub, nach dem Versetzen der vom Zinkstaub abfiltrirten Lösung mit überschüssigem Alkali, und Ausschütteln mit Aether, in der ätherischen Lösung durch Chlorkalklösung Anilin nachzuweisen.

Durch die mitgetheilten Versuche ist also bewiesen, dass der von Schönbrodt erhaltene Körper das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon war, und dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin sowohl auf Thiacetessigester wie auf die halogensubstituirten Acetessigester diese Verbindung, und nicht das Phenylmethylisonitrosopyrazolon sich bildet.

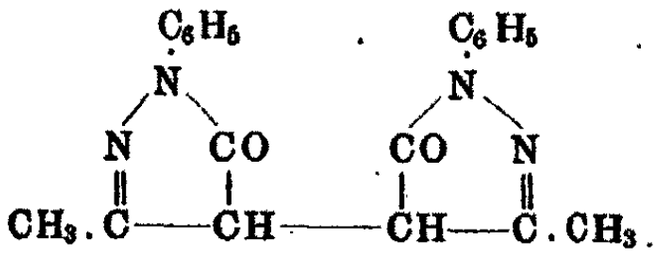
Neben dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon war, wie oben schon erwähnt, noch ein zweiter Körper entstanden, welcher ein gelbliches Pulver darstellt, und in allen üblichen neutralen Lösungsmitteln, sowie in Eisessig unlöslich, in Alkalien sich auflöst, und aus dieser alkalischen Lösung durch Säuren wieder niedergeschlagen wird.

Ueber die Natur dieser Verbindung sind wir zur Zeit noch nicht völlig im Klaren, und wir müssen uns daher, weiteres vorbehaltend, zunächst auf die folgenden Mittheilungen beschränken.

Dieser gelbe, unlösliche Körper, welcher gleichfalls als ein Condensationsproduct des Thiacetessigesters und des Phenylhydrazins angesehen werden muss, entsteht je nach den Versuchsbedingungen in wechselnden Mengen. Im Allgemeinen bildet sich um so weniger von dieser Verbindung, je mehr Phenylhydrazin angewandt wird, und dem entsprechend steigt dann die Ausbeute an dem Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon. Zur Trennung beider Verbindungen von einander muss, wie schon erwähnt, das Rohproduct oftmals mit Alkohol oder Chloroform ausgekocht, und schliesslich der nicht in Lösung gehende Rückstand in Alkali gelöst, und aus der alkalischen Lösung durch eine Säure wieder niedergeschlagen werden.

Die so erhaltene Verbindung zersetzt sich bei hoher Temperatur ohne zu schmelzen.

Die Eigenschaften dieser Verbindung liessen die Möglichkeit zu, dass hier das Bisphenylmethylpyrazolon:



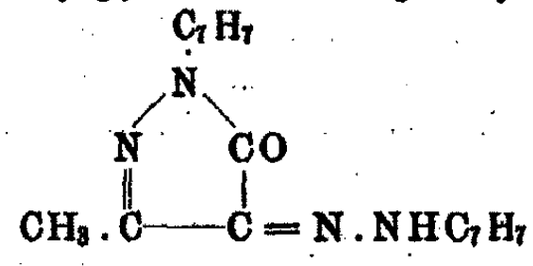
entstanden sei, dessen Bildung aus dem Thiacetessigester (unter Abscheidung von Schwefel) wohl erklärlich scheinen mochte. Indessen zeigte der von uns erhaltene Körper die Pyrazolblaureaction nicht, und ferner ergaben die Analysen von den für das Bisphenylmethylpyrazolon abweichende Werthe, sowie einen constanten Schwefelgehalt. Die gefundenen Werthe deuten auf eine Formel $(C_{10}H_8N_2SO)_x$, doch geben wir diese Formel mit allem Vorbehalte, und wollen nur die folgenden Eigenschaften dieser Verbindung noch erwähnen, die geeignet scheinen, ein Licht auf die Zusammensetzung dieser Verbindung zu werfen.

Beim weiteren Erhitzen mit Phenylhydrazin wird dieser Körper vollständig umgewandelt, und zum grösseren Theile, unter Entweichen von Schwefelwasserstoff, in das Phenylmethylpyrazolonketophenylhydrazon übergeführt; in kleiner Menge entsteht daneben auch das Bisphenylmethylpyrazolon, das die Pyrazolblaureaction in schönster Weise zeigte. Jedenfalls also muss der bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Thiacetessigester nebenher entstehende, in allen üblichen Lösungsmitteln unlösliche Körper in naher Beziehung zu den Phenylmethylpyrazolonderivaten stehen. Wir behalten uns vor, auf diese Verbindung noch wieder zurückzukommen.

In gleicher Weise wie mit dem Phenylhydrazin vereinigt sich der Thiacetessigester auch mit anderen Hydrazinen, so mit dem *p*-Tolylhydrazin, dem *α*-Naphtylhydrazin u. s. w. Auch hier entsteht neben einer in Alkohol und in anderen Lösungsmitteln, löslichen Verbindung, dem Hydrazon, ein nur in Alkalien löslicher Körper.

Das aus *p*-Tolylhydrazin und Thiacetessigester erhaltene

p-Tolylmethylpyrazolonketo-*p*-tolylhydrazon,



krystallisirt aus Chloroform in rothgelben, glänzenden Nadeln. Schmelzpunkt 216—217°.

Die Analyse ergab:

I. 0.1755 g Substanz gaben 0.4537 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

II. 0.1258 g Substanz gaben 21.1 ccm feuchten Stickstoff, bei 750 mm Druck und 21° C.

III. 0.1992 g Substanz gaben 33.5 ccm feuchten Stickstoff, bei 749 mm Druck und 24° C.

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für $C_{18}H_{18}N_4O$
C	70.50	—	—	70.58 pCt.
H	5.98	—	—	5.88 »
N	—	18.84	18.58	18.30 »

Neben dem beschriebenen Hydrazon entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem *p*-Tolylhydrazin auf Thiacetessigester eine dem Bisphenylmethylpyrazolon offenbar entsprechende schwefelfreie Substanz, die die Pyrazolblaureaction in schöner Weise giebt. Bei Einwirkung einer geringeren Menge von *p*-Tolylhydrazin aber entsteht ein schwefelhaltiger Körper, der nur in Alkalien löslich ist. Derselbe wird beim Erhitzen mit *p*-Tolylhydrazin in das bei 216—217° schmelzende, oben beschriebene Hydrazon umgewandelt. Beim Erhitzen mit Phenylhydrazin aber entsteht ein in rothen Nadeln krystallisirender, bei 186° schmelzender Körper, welcher nach seiner Entstehungsweise wohl als ein *p*-Tolylmethylpyrazolonketophenylhydrazon anzusehen ist.

Auch *α*-Naphtylhydrazin vereinigt sich mit dem Thiacetessigester zu einer Verbindung; und ebenso entsteht ein ähnlicher Körper bei der Einwirkung von *α*-Naphtylhydrazin auf das unlösliche Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf Thiacetessigester.

Die Untersuchung dieser Verbindungen wird noch weiter fortgesetzt.

Aus den mitgetheilten Untersuchungen ergiebt sich, dass der Thiacetessigester beim Erhitzen mit Phenylhydrazin, *p*-Tolylhydrazin u. s. w. in Derivate des Phenylmethylpyrazolons übergeführt wird. Wir unterlassen es, die sich hieraus ergebenden Schlussfolgerungen bezüglich der Constitution des Thiacetessigesters an dieser Stelle im Einzelnen weiter auszuführen, da dieselben im vollsten Einklange mit der inzwischen von Schönbrodt angeführten Spaltung des Thiacetessigesters in Thiodiglycolsäure stehen. Nur darauf wollen wir hinweisen, dass bei diesen Reactionen der Thiacetessigester sich ganz analog dem Acetessigester verhält, und dass man den ersteren schon aus diesem Grunde als ein einfaches, in der Methylengruppe substituirtes Derivat des Acetessigesters ansehen muss.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass weitere Versuche im Gange sind, um festzustellen, ob dem Thiacetessigester ähnliche Verbindungen erhalten werden können bei der Einwirkung von Chlorschwefel auf alkylsubstituirte Acetessigester. Schon jetzt lässt sich darüber so viel sagen, dass hier jedenfalls die Reaction sehr viel weniger glatt als beim Acetessigester zu verlaufen scheint. Wir hoffen bald über die weiteren Ergebnisse unserer Untersuchung berichten zu können.

Göttingen, im September 1889. Universitätslaboratorium.

---

462. Hermann Müller und H. v. Pechmann: Ueber α-Ketoaldehyde.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften zu München.)

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

In der folgenden Mittheilung, welche sich an die Publication des Einen von uns über den Benzoylformaldehyd [1]) anschliesst, bringen wir nähere Angaben über diese Verbindung, sowie einige Beobachtungen über den *p*-Toluylformaldehyd.

Benzoylformaldehyd, Phenylglyoxal, $C_6H_5 . CO . COH$.

Während die 1.2-Diketone aus Nitrosoketonen durch Kochen mit Säuren erhalten werden können, ist es nicht möglich, auf diesem Wege α-Ketoaldehyde darzustellen, da sich dabei nur minimale Quantitäten

[1]) Diese Berichte XX, 2904.

der gesuchten Verbindungen bilden. Zur Darstellung des Phenylglyoxals ist man, wie schon früher beschrieben, darauf angewiesen, Nitrosoacetophenon successive mit Natriumbisulfit und kochender Schwefelsäure zu behandeln. Wir verfuhren folgendermaassen:

Je 30 g Nitrosoacetophenon (1 Mol.) werden in einem Literkolben mit 120 g einer 35procentigen Lösung von saurem schwefligsauren Natrium übergossen und unter zeitweisem Umschütteln so lange stehen gelassen, bis unter ziemlicher Erwärmung und lebhafter Reaction alles in Lösung gegangen und nach dem Abkühlen zu einer gelblichweissen Krystallmasse erstarrt ist. Nun wird mit Alkohol und einem Cubikcentimeter Eisessig zu einem dünnen Brei angerührt und nach einiger Zeit abgesaugt. Dieses Product, die Verbindung des Nitrosokörpers mit dem schwefligsauren Salz, wird in Portionen von 30—40 g mit der 11fachen Menge 17procentiger Schwefelsäure in einem mit abwärts gerichtetem Kühler verbundenen Kolben so lange gekocht, bis ein Viertel der Gesammtflüssigkeit abdestillirt ist. Aus dem Rückstand scheidet sich beim Erkalten das Hydrat des Phenylglyoxals in gelblichen Krystallen ab und wird durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser gereinigt. Die Gewinnung der mit den Wasserdämpfen übergegangenen, geringen Antheile des Aldehydes ist überflüssig. Ausbeute 60—70 pCt. der Theorie.

Der früheren Beschreibung der Verbindung ist hinzuzufügen, dass die geringsten Mengen ihrer, beim Kochen mit Wasser sich verflüchtigende Dämpfe heftig zum Niesen reizen. Sie krystallisirt am besten aus kochendem Wasser, und scheidet sich so in Form ihres Hydrates, das bei 73° schmilzt, ab. Dasselbe löst sich in ca. 35 Theilen Wasser von 20°. Der daraus durch Destillation gewonnene glasartige, wasserfreie Aldehyd krystallisirt auch nach Monate langem Stehen nicht; in Berührung mit Wasser, ja schon an feuchter Luft verwandelt er sich in krystallisirtes Hydrat. Beim Erwärmen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 entsteht Benzoylameisensäure. Die Versuche, eine der Verwandlung des Bittermandelöls in Benzoin analoge Condensation herbeizuführen, waren erfolglos.

α-Hydrazon $C_6H_5.C(N.NHC_6H_5).COH$.

Lässt man auf eine wässerige Lösung des Aldehydes die einem Molekül entsprechende Menge Phenylhydrazin in verdünnter Essigsäure einwirken, so erhält man nach einiger Zeit einen braunen, krystallinischen Niederschlag, der aus Alkohol umkrystallisirt wird. Der Körper bildet gelbe Blättchen, die bei 142—143° schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln leicht löslich sind.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden
N	12.50	12.68 pCt.

Zu der Annahme, dass die Hydrazingruppe sich an den dem Phenylrest benachbarten α-Kohlenstoffatom befindet, halten wir uns deshalb für berechtigt, weil die Verbindung verschieden von dem bei 129° schmelzenden ω-Hydrazon $C_6H_5.CO.CH(N.NHC_6H_5)$ ist, welches von Bamberger [1]) und später von Stierlin [2]) aus Benzoylessigäther und Diazobenzolchlorid dargestellt worden ist. Dass letzteres thatsächlich ein Hydrazon und keine Azoverbindung ist, kann nach den Untersuchungen von Japp und Klingemann über die Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf Acetessigäther nicht bezweifelt worden.

Osazon, $C_6H_5.C(N.NHC_6H_5).CH(N.NHC_6H_5)$.

Dasselbe entsteht beim Erwärmen von Phenylglyoxal mit zwei Molekülen essigsauren Phenylhydrazins in wässeriger Lösung, oder bequemer aus Nitrosoacetophenon und überschüssigem Phenylhydrazin. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln, die bei 151—152° schmelzen.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_4$	Gefunden
N	17.83	18.05 pCt.

Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit dem von E. Fischer dargestellten und von Laubmann [3]) näher beschriebenen Product aus Benzoylcarbinol und Phenylhydrazin — ein neuer Beweis, dass durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketonalkohole thatsächlich Osazone entstehen. Mit Eisenchlorid giebt sie die Osazonreaction.

Mandelsäure. Das Phenylglyoyal wird, wie schon früher mitgetheilt, durch Alkalien unter Wasseraufnahme in Mandelsäure verwandelt und schliesst sich demnach in dieser Beziehung vollkommen an Glyoxal und Benzil an. Zur Gewinnung dieser Säure wird der Aldehyd oder bequemer die Bisulfitverbindung des Nitrosoacetophenons, in verdünnte Natronlauge eingetragen, nach erfolgter Lösung wenige Minuten gekocht, die Flüssigkeit angesäuert, durch ein Filter gegossen und mit Aether extrahirt. Man krystallisirt die Mandelsäure schliesslich zweckmässig aus einer Mischung von Chloroform und Ligroïn um. Schmelpunkt 118°. Eine Verbrennung ergab die Reinheit der Substanz.

	Berechnet für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C	63.17	63.25 pCt.
H	5.26	5.35 »

Nachdem die glatte Umwandlung des Phenylglyoxals in Mandelsäure unter dem Einflusse von Alkalien nachgewiesen ist, erscheinen

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2564.
[2]) Diese Berichte XXI, 2120.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 243, 247.

einige früher wahrgenommene Bildungsweisen dieser Säure in einem neuen Lichte. Das von Breuer und Zincke [1]) beobachtete Auftreten von Mandelsäure bei der Oxydation des Benzoylcarbinols mit alkalischer Kupferlösung lässt sich jetzt nicht einfacher interpretiren als mit der übrigens auch von Zincke [2]) zur Discussion gebrachten Annahme, dass der Mandelsäure die intermediäre Entstehung von Benzoylformaldehyd vorausgeht. Für diese Erklärung spricht auch die Angabe Zincke's, dass er nur bei der Oxydation in alkalischer Lösung die Entstehung der genannten Säure beobachtet hat. Die von Engler und Wöhrle [3]) ausgeführte Verwandlung des Acetophenondibromids in Mandelsäure beruht, wie dieselben richtig vermuthen, ebenfalls auf der vorübergehenden Bildung von Benzoylformaldehyd.

Phenylglyoxal und Ammoniak. Wie bereits erwähnt, besteht eine für den Aldehyd charakteristische Reaction, welche wegen ihrer Empfindlichkeit zum Nachweis sehr geringer Mengen geeignet ist, darin, dass in seiner verdünnten wässerigen Lösung durch Ammoniak ein weisser Niederschlag hervorgerufen wird. Wir haben den Körper, welcher auch aus der Bisulfitverbindung des Nitrosoacetons beim Erwärmen mit Ammoniak entsteht, in etwas grösserer Menge dargestellt und ihn aus verdünntem Alkohol in gelblichweissen, glänzenden Blättern erhalten, welche bei 192—193° schmelzen. Er ist ausserordentlich beständig und lässt sich destilliren. Er enthält Sauerstoff, löst sich in Alkalien und wird durch Säuren wieder gefällt. Basische Eigenschaften besitzt er nicht; von concentrirter Schwefelsäure wird er nicht verändert. Zur Feststellung seiner Constitution genügen die uns vorliegenden experimentellen Daten nicht. Die Analyse ergab:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{19}N_3O$	Berechnet für $C_{22}H_{17}N_3O$
C	77.62	77.52	77.4	77.9 pCt.
H	5.14	5.02	5.6	5.0 »
N	12.54	12.63	12.3	12.4 »

Ein Körper von der ersten Formel könnte sich durch Vereinigung von Ammoniak mit 1 Mol. Phenylglyoxal und 2 Mol. Bittermandelöl, welches aus dem ersteren durch Spaltung unter Wasseraufnahme entsteht, bilden nach der Gleichung:

$$C_8H_6O_2 + 2C_7H_6O + 3NH_3 = C_{22}H_{19}N_3O + 3H_2O.$$

---

[1]) Diese Berichte XIII, 635.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 216, 315. Vergl. auch V. Meyer, diese Berichte XIII, 2343 Anmerkung und Michael, diese Berichte XIV, 210.

[3]) Diese Berichte XX, 2201.

Die gefundenen Zahlen stimmen indessen besser mit der zweiten, wasserstoffärmeren Formel überein. Auf eine Discussion dieser Resultate wollen wir vorläufig verzichten.

Phenylglyoxal und Hydroxylamin. Als wir diese beiden Substanzen in wässeriger Lösung erwärmten, erhielten wir nicht das erwartete, von Schramm [1]) aus Hydroxylamin und Dibromacetophenon gewonnene Dioxim des Ketoaldehydes, sondern einen davon verschiedenen, bei 219° schmelzenden Körper. Er ist in Alkalien löslich und bildet nach wiederholtem Ausfällen aus seiner Lösung in verdünnter Natronlauge durch Säuren ein weisses, am Lichte sich gelb färbendes Pulver. Unsere Vermuthungen über seine Constitution halten wir aus Mangel an Belegen zurück und geben die ausgeführten Analysen vorläufig ohne weiteren Commentar.

	Gefunden		Ber. für $C_{16}H_{13}N_3O_3$
C	65.41	65.3	65.1 pCt.
H	—	4.64	4.4 »
N	14.4	14.0	14.2 »

Erwähnt sei nur noch, dass sich eine solche Verbindung nach der Gleichung:

$$2C_8H_6O_2 + 3NH_3O = C_{16}H_{13}N_3O_3 + 4H_2O$$

bilden müsste.

p-Toluylformaldehyd, *p*-Tolylglyoxal $C_6H_4(CH_3).CO.COH$.

Nitroso-*p*-tolylmethylketon, $C_6H_4(CH_3).CO.CH(NOH)$. Diese Verbindung, welche das Ausgangsmaterial für die Darstellung des genannten Ketoaldehydes bildet, wurde nach der Methode von Claisen aus dem bei 227° siedenden *p*-Tolylmethylketon, Amylnitrit und Natriumalkoholat bereitet. Sie bildet nach dem Umkrystallisiren aus Benzol farblose Nadeln, die bei 100° schmelzen.

	Ber. für $C_9H_9NO_2$	Gefunden
C	66.26	66.26 pCt.
H	5.52	5.63 »
N	8.58	8.2 »

Hydrat des *p*-Tolylglyoxals, $C_6H_4(CH_3).CO.CH(OH)_2$. Der Körper wird aus dem Nitrosoketon nach dem für die Darstellung des Phenylglyoxals angegebenen Verfahren erhalten. Er krystallisirt aus heissem Wasser in weissen, verfilzten Nadeln, welche beim Erhitzen im Capillarrohr bei 95° entweichen und bei 100—102° schmelzen.

	Ber. für $C_9H_{10}O_3$	Gefunden	
C	65.06	64.98	65.12 pCt.
H	6.02	6.15	6.00 »

[1]) Diese Berichte XVI, 2186.

Der Aldehyd ist leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, schwieriger in Wasser und Ligroïn. Seine Dämpfe reizen zum Niesen. Beim Schütteln mit thiophenhaltigem Benzol und concentrirter Schwefelsäure wird letztere grün. Gegen Alkalien verhält er sich wie Phenylglyoxal. Wie letzteres reducirt er in der Kälte alkalische Silberlösung, nicht aber Fehling'sche Lösung. Durch Erhitzen mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1.4 wird er zu Toluylameisensäure, durch alkalisches Permanganat zu *p*-Toluylsäure (Schmp. 180°) oxydirt. Aus der Entstehung der letzteren Säure folgt auch direct, dass der beschriebene Aldehyd ein Paraderivat des Benzols ist.

Osazon, $C_6H_4(CH_3).C(N-NHC_6H_5).CH(N-NHC_6H_5)$. Erwärmt man eine Lösung des Aldehydes mit überschüssigem essigsaurem Phenylhydrazin 30 Minuten auf dem Wasserbad, lässt erkalten und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um, so erhält man das Osazon in schön gelben Nadeln, die bei 145° schmelzen und die Osazonreaction geben.

Ber. für $C_{21}H_{20}N_4$	Gefunden
17.1	16.5 pCt.

Unser Vorhaben, einen α-Ketoaldehyd der Naphtalinreihe darzustellen, blieb unausgeführt. Wir erwähnen nur, dass wir bei der Darstellung des dazu erforderlichen Naphtylmethylketons durch Destillation des Rohproductes mit Wasserdampf farblose, angenehm riechende Oeltropfen erhielten, die in der Kälte erstarrten. Die Verbindung besitzt die Zusammensetzung des Ketons.

	Ber. für $C_{12}H_{10}O$	Gefunden
C	84.70	84.44 pCt.
H	5.88	5.84 »

Sie schmilzt bei 51—52° und siedet bei 300—301°. Da sie bei der Oxydation β-Naphtoësäure liefert, ist sie als β-Naphtylmethylketon anzusprechen und demnach verschieden von dem von Claus und Feiss[1]) beschriebenen, bei 34° schmelzenden α-Keton, aber vielleicht identisch mit dem Körper von Pampel und Schmidt[2]), welchen dieselben übrigens nicht in reinem Zustand unter den Händen gehabt haben. Es geht daraus hervor, dass bei der Aluminiumchloridreaction aus Naphtalin und Acetylchlorid sowohl das Keton der α-, als dasjenige der β-Reihe entsteht.

[1]) Diese Berichte XIX, 3180.
[2]) Diese Berichte XIX, 2896.

468. St. Niementowski: Ueber einige nitrirte Diazoamidoverbindungen.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

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

Bei den Darstellungen des *m*-Nitrobenzonitrils nach dem Sandmeyer'schen Verfahren habe ich wiederholt die Beobachtung gemacht, dass beim Diazotiren des *m*-Nitranilins ein gelber, harziger Körper entsteht, der sich der Reaction entzieht. Diazotirt man nämlich in der beim *p*-Nitranilin von T. Sandmeyer [1]) angegebenen Weise, so tritt im ersten Moment beim Eingiessen der Natriumnitritlösung in die salzsaure *m*-Nitranilinlösung eine milchige Trübung auf, welche sich beim Schütteln des Kolbens zu hellgelbem, harzigen Niederschlage zusammenballt. Wenn man nun ohne Rücksicht auf diesen Niederschlag die Diazolösung in die Kupfercyanürcyankaliumlösung einträgt, so bleibt er ungelöst in der Reactionsmasse zurück und kann durch Auskochen mit Wasser oder durch Destillation mit Wasserdämpfen vom *m*-Nitrobenzonitril getrennt werden. Der auf diese Weise gewonnene rohe Körper schmilzt bei ca. 184° C. mit Zersetzung und ist in allen öfters gebrauchten Solventien wie auch in Säuren und Alkalien fast ganz unlöslich. Nur aus Amylalkohol lässt er sich umkrystallisiren und scheidet sich aus den in der Siedehitze gesättigten Lösungen in goldgelben, glänzenden Nädelchen vom Schmelz- und Zersetzungspunkt 191—192° C.

I. 0.1823 g exsiccatortrockner Substanz gaben 0.3410 g Kohlensäure und 0.0564 g Wasser.

II. 0.2170 g exsicc. Substanz gaben 0.4053 g Kohlensäure und 0.0674 g Wasser.

III. 0.1020 g exsicc. Substanz gaben 22.2 ccm Stickstoff bei 15° C. und 735 mm Barometerstand.

	Berechnet für $NO_2.C_6H_4.N_3.NH.C_6H_4.NO_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C_{12}	144	50.17	51.01	50.93	—	pCt.
Hg	9	3.14	3.43	3.42	—	»
N_5	70	24.39	—	—	24.72	»
O_4	64	22.30	—	—	—	»
	287	100.00				

Ein besonderer Versuch überzeugte mich, dass die Kupfercyanürcyankaliumlösung an der Bildung dieses Körpers keinen Antheil hat. Der beim Zusammenbringen des Natriumnitrits mit salzsaurem *m*-Nitranilin entstehende gelbe, flockige Niederschlag wurde vor

[1]) Traugott Sandmeyer, diese Berichte XVIII, 1492.

dem Eingiessen der Lösung in die Kupfercyanürcyankaliumlösung auf dem Filter gesammelt. — Aus 13.8 g *m*-Nitranilin erhielt ich auf diese Weise 7 g des Niederschlages — und aus der Diazolösung nach dem Sandmeyer'schen Verfahren erhielt ich noch 5 g des reinen *m*-Nitrobenzonitrils. — Der Niederschlag krystallisirte diesmal aus Amylalkohol in rubinrothen Nadeln und schmolz unter Zersetzung bei 191° C.

0.37565 g Substanz gaben 0.6980 g Kohlensäure und 0.1115 g Wasser.

	Ber. für $C_{12}H_9N_5O_4$	Gefunden
C	50.17	50.67 pCt.
H	3.14	3.29 »

Die Ergebnisse der Analysen und die Eigenschaften des Körpers überzeugten mich, dass derselbe als identisch mit zwei anderen, unter verschiedenen Namen in der Literatur vor Jahren beschriebenen Substanzen aufzufassen ist, nämlich mit dem von P. Griess [1]) im Jahre 1862 durch Einleiten der salpetrigen Säure in die alkoholische Lösung des *m*-Nitranilins dargestellten *m*-Diazoamidonitrobenzols vom Schmp. 195.5° C., und dem von Hallmann [2]) durch Einwirkung des Kaliumnitrits und Salpetersäure auf alkoholische Lösung des *m*-Nitranilins dargestellten Dinitroamidoazobenzols vom Schm. 175—176° C. Wie ich mich durch directen Vergleich der Körper von Griess und Hallmann überzeugte, sind dieselben untereinander und weiter auch mit dem von mir analysirten Körper identisch.

Im Sinne der von Hallmann aufgestellten Reactionsgleichung

$$2C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} + HNO_3 + KNO_2 = C_6H_4\begin{matrix}NO_2\\N=N-C_6H_3\end{matrix}\begin{matrix}NO_2\\NH_2\end{matrix} + KNO_3 + 2H_2O$$

habe ich 27.5 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und dann in kleinen Portionen mit wässriger Lösung von 8.5 g Kaliumnitrit versetzt. Es schieden sich 24 g (85 pCt. der theoretischen Menge) des gelben Niederschlages ab und aus dem weingeistigen Filtrate wurden noch durch Wassersatz 2 g unveränderten *m*-Nitranilins zurückgewonnen. Der gelbe Niederschlag, der nach dem Austrocknen bei ca. 180° C. schmolz, wurde durch Umkrystallisiren aus Amylalkohol gereinigt, wobei sich der Schmelzpunkt auf 195° C. erhob.

Beim Umkrystallisiren aus Amylalkohol erhielt ich Fractionen, die bei gleichem Schmelzpunkte und sonst übereinstimmenden Eigenschaften rubinroth oder hell goldgelb gefärbt waren. Ich bin der Ansicht, dass der vollkommen reinen Verbindung die hellgelbe Farbe zukommt, und dass die rubinrothe nur durch eine schwer zu entfernende fremde Beimischung, vielleicht durch den in Dinitroamidoazobenzol umgelagerten Diazoamidokörper bedingt wird.

---

[1]) Peter Griess, Ann. chem. Pharm. 121, 272.

[2]) Hallmann, diese Berichte IX, 389.

Die Unterschiede in den Schmelzpunktangaben von Griess und mir einerseits und von Hallmann andererseits finden ihre Erklärung in dem Umstande, dass Hallmann keine ganz reine Substanz in den Händen gehabt hat, er hat nämlich ein durch Umkrystallisiren nicht gereinigtes Rohproduct analysirt.

Es war nun von besonderem Interesse, festzustellen, welche Constitutionsauffassung, die von P. Griess oder diejenige von Hallmann die richtige sei. Gewisse Gründe, wie z. B. die Analogie, welche in der Entstehung dieses Körpers und der Bildung der meisten Diazoamidokörper herrscht, sprachen für die Griess'sche Auffassung, während z. B. die grosse Beständigkeit des Körpers, der, wie Hallmann angiebt, sogar die Erhitzung mit concentrirter Salzsäure auf 130° sehr gut verträgt, für die von Hallmann aufgestellte Constitutionsformel sprach. Um diese Streitfrage zu entscheiden, habe ich folgende Versuche angestellt:

Die nach Hallmann's Vorschrift dargestellte Substanz wurde mit concentrirter Salzsäure (spec. Gew. 1.17) zehn Stunden auf 185° C. im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Das dunkel gefärbte, theilweise sogar verkohlte Reactionsproduct wurde im Wasserdampfstrome destillirt. Aether entzieht dem Destillate ein gelbes Oel, welches nach kurzem Stehen fest wurde und bei 46—47° C. schmolz. Der Körper wurde mit dem *m*-Chlornitrobenzol identificirt. In dem Destillationsrückstande konnte ich keine krystallisirende Substanz auffinden, die Spaltung ist demnach offenbar nach der Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}<^{(3)NO_2}_{(1)NH-N=N(1)}\end{matrix}\begin{matrix}^{NO_2(3)}\\>\end{matrix}C_6H_4 + 2HCl$$

$$= N_2 + NH_3 + 2C_6H_4<^{(3)NO_2}_{(1)Cl}$$

verlaufen, und nur der zu niedrigen Temperatur, die Hallmann bei seinen Versuchen angewandt hat, ist es zuzuschreiben, dass er die Spaltung nicht bewerkstelligen konnte.

Die Spaltung durch Alkohol habe ich wegen der äusserst geringen Löslichkeit des *m*-Diazoamidonitrobenzols in Aethylalkohol nicht mit demselben, sondern mit Amylalkohol durchzuführen versucht. Das Diazoamidonitrobenzol erwies sich aber auch dem Amylalkohol gegenüber sehr beständig, es erlitt nämlich auch bei dreissigstündigem Kochen mit demselben gar keine Veränderung. Die Spaltung ging erst vor sich bei zehnstündigem Erhitzen auf 185° C. Beim Oeffnen des Rohres entweicht Stickstoff. Der harzige, dunkel gefärbte Röhreninhalt wurde im Wasserdampfstrom destillirt. Es geht Amylalkohol mit einer gelblich gefärbten, nach Nitrobenzol riechenden Substanz über. Das Destillat wurde mit Zinn und Salzsäure behandelt, aus der sauren Lösung wurde Amylalkohol durch Wasserdampf entfernt,

der saure Rückstand eingedampft, das auskrystallisirte Zinndoppelsalz durch Natronlauge zersetzt und die sich dabei ausscheidende ölige Base wurde mit Wasserdampf übergetrieben. Das Oel wurde darauf seinen sämmtlichen Reactionen nach unzweifelhaft als Anilin erkannt, der mit Wasserdampf flüchtige Theil der Spaltungsproducte war demnach Nitrobenzol.

Aus dem wässrigen Rückstande von der Destillation mit Wasserdämpfen krystallisirt das *m*-Nitranilin in gelben langen Nadeln vom Schmp. 114° C. aus. Daneben bleibt noch eine harzartige, dunkelroth gefärbte Substanz zurück, die höchst wahrscheinlich das durch intramolekulare Umlagerung aus *m*-Diazoamidonitrobenzol entstandene Dinitroamidoazobenzol vorstellte.

Die Spaltung durch Amylalkohol findet ihren Ausdruck, wie nicht anders zu erwarten war, in folgender Gleichung:

$$C_6H_4\begin{matrix}(3)NO_2\\(1)NH\end{matrix}-N=N-\begin{matrix}NO_2(3)\\(1)\end{matrix}C_6H_4 + C_5H_{12}O = N_2 + C_5H_{10}O + C_6H_4\begin{matrix}(3)NO_2\\(1)NH_2\end{matrix} + C_6H_5NO_2.$$

Abgesehen von diesen Spaltungen ergiebt sich für den untersuchten Körper die Formel eines Diazoamidonitrobenzols unzweifelhaft aus seinem Verhalten aromatischen Aminen und Phenolen gegenüber. — Mit salzsaurem Anilin in Anilinlösung zusammengebracht, reagirt es heftig bei der Temperatur des Wasserbades unter Bildung eines tiefroth gefärbten Azofarbstoffes. Das Gleiche findet statt beim salzsauren *α*-Naphtylamin, nur besitzt der entstehende Farbstoff eine mehr violette Nuance. Etwas träger verläuft die Umsetzung mit salzsaurem *β*-Naphtylamin, wie auch mit Phenol und beiden Naphtolen. Bei der Reindarstellung dieser Farbstoffe stösst man auf erhebliche Schwierigkeiten — die bei den Analysen erhaltenen Zahlen stimmen nur annähernd mit den von der Theorie verlangten — deswegen muss ich die näheren Angaben über die Eigenschaften dieser Körper auf spätere Zeit verschieben.

In dem von Hallmann beim *m*-Nitranilin befolgten Verfahren besitzen wir eine sehr bequeme Methode zur Darstellung nitrirter Diazoamidoverbindungen. Ich habe nach dieser Methode zwei weitere Diazoamidokörper dargestellt und zwar aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin und aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin.

Diazoamidonitrotoluol aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin. 30.4 g *m*-Nitro-*p*-Toluidin (Schmp. 114° C.) wurden in 250 g Alkohol suspendirt, mit 7.5 g Salpetersäure (spec. Gew. 1.52) und mit 8.5 g einer gesättigten Kaliumnitritlösung versetzt. Es scheidet sich ein flockiger, dunkel rothbraun gefärbter Niederschlag, der nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Aethylalkohol bei 163° C. schmolz.

Er ergab bei den Analysen folgende Zahlen:

I. 0.2659 g exsiccatortrockene Substanz gaben 0.5200 g Kohlensäure und 0.1058 g Wasser.

II. 0.2381 g Substanz gaben 48.2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 738 mm Barometerstand.

für $CH_3.C_6H_3<^{NH.N=N}_{NO_2\ NO_2}>C_6H_3.CH_3$	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C_{14}	168	53.33	53.33	—	pCt.
H_{13}	13	4.13	4.42	—	»
N_5	70	22.22	—	22.49	»
O_4	64	20.32	—	—	»
	315	100.00			

Das Diazoamidonitrotoluol krystallisirt in dunkel rothbraunen, verästelten Nädelchen, die bei 163° C. ohne Zersetzung schmelzen. Es ist in siedendem Aethylalkohol sehr schwer löslich, etwas leichter in Amylalkohol, bedeutend leichter löslich in gewöhnlichem Aether und in Schwefelkohlenstoff. In Benzol, Aceton und Chloroform ist es schon in der Kälte sehr leicht löslich. In Petroläther (Fr. 60—70°) sehr schwer löslich. Durch Erhitzen mit Alkohol auf 170° C. im zugeschmolzenen Rohr wurde es in *m*-Nitro-*p*-Toluidin und *m*-Nitrotoluol gespalten, was die Diazoamidonatur des Körpers vollkommen bestätigt.

$$(1)CH.C_6H_3<^{(3)NO_2}_{(4)NH-N=N(4)}\ ^{NO_2(3)}>C_6H_3.(1)CH_3 + C_2H_6O = C_2H_4O + N_2 + (1)CH_3.C_6H_3<^{(3)NO_2}_{(4)NH_2} + (1)CH_3.C_6H_4.(3)NO_2.$$

Neben dem Diazoamidonitrotoluol entstehen noch aus *m*-Nitro-*p*-Toluidin bei der Einwirkung der salpetrigen Säure das *m*-Nitro *o*-Toluol und ein in Alkohol fast ganz unlöslicher, bei 275° schmelzender rother Körper, der zweifellos mit dem von Buchka[1]) beobachteten Nebenproducte identisch ist.

Diazoamidonitrotoluol aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin. Wurde ganz ähnlich wie der vorher beschriebene Körper, aus *p*-Nitro-*o*-Toluidin[2]) (Schmp. 107°), gewonnen. Es krystallisirt aus Weingeist in langen, hellgelben Nadeln, die bei 212° C. unter Zersetzung schmelzen. Löslich in Alkohol, leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol. Mit Aminen und Phenolen reagirt es unter Bildung rother und violetter Farbstoffe.

---

[1]) K. Buchka, diese Berichte XXII, 832.

[2]) Nölting und Collin, diese Berichte XVII, 268.

Der im Exsiccator getrocknete Körper wurde analysirt:

I. 0.2615 g Substanz gaben 0.5086 g Kohlensäure und 0.1042 g Wasser.

II. 0.1557 g Substanz gaben 31.1 ccm Stickstoff bei 735 mm Barometerstand und 21° C.

für $CH_3.C_6H_3<^{NO_2}_{NH.N=N}>^{NO_2}C_6H_3.CH_3$		Berechnet	Gefunden I.	II.	
C_{14}	168	53.33	53.04	—	pCt.
H_{13}	13	4.13	4.42	—	»
N_5	70	22.22	—	22.10	»
O_4	64	20.32	—	—	»
	315	100.00			

Lemberg, den 30. September 1889.

Technische Hochschule, Laboratorium für allgemeine Chemie.

---

464. A. Lipp: Ueber γ-Pentylenglycol und sein Anhydrid (Tetrahydromethylfurfuran).

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

Die in der Aufschrift genannten Verbindungen lassen sich ganz entsprechend darstellen, wie das früher von mir beschriebene δ-Hexylenglycol und sein Anhydrid [1]), auch haben sie mit letzteren als niedere Homologe die grösste Aehnlichkeit. Obwohl das γ-Pentylenglycol und sein Anhydrid schon von Freer und Perkin jun. [2]) erhalten wurden, so sind doch die Angaben darüber so spärlich und mangelhaft, dass ich es als Pflicht betrachtete, die seiner Zeit von mir [3]) über diese Substanzen in Aussicht gestellten Versuche zum Abschluss zu bringen und die erhaltenen Resultate mitzutheilen.

γ-Pentylenglycol, $CH_3.CHOH.CH_2.CH_2.CH_2OH$.

Zu seiner Darstellung werden 20 g Acetopropylalkohol in der 2—3fachen Menge Wassers gelöst und dann in einzelnen Portionen von etwa je 50 g 3procentiges Natriumamalgam hinzugesetzt und fleissig geschüttelt. Die Reduction findet ziemlich lebhaft statt, so dass sich die Temperatur beträchtlich erhöht. Von Zeit zu Zeit wird mit Salzsäure neutralisirt und neues Natriumamalgam hinzugesetzt,

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 3275.

[2]) Diese Berichte XIX, 2566 und Journ. chem. soc. 1887, 836.

[3]) Diese Berichte XVIII, 3286.

sobald die früher zugefügte Portion fast verflüssigt ist. Im Ganzen setzte ich etwa 1½mal so viel Amalgam hinzu, als theoretisch erforderlich ist, nämlich 450 g. Schliesslich lässt man noch 24 Stunden mit Natriumamalgam stehen, übersättigt dann mit Salzsäure und filtrirt von einer geringen Menge ausgeschiedenen Harzes ab. Die Vollständigkeit der Reduction kann mit essigsaurem Phenylhydrazin erkannt werden, welches keine ölige Ausscheidung mehr geben darf, sondern nur eine schwache Trübung.

Wird zu dem Filtrat Kaliumcarbonat gesetzt, so lange sich dieses noch auflöst, so scheidet sich das Glycol als eine dickliche, ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche ab. Es wird abgehoben und die noch gelösten Reste desselben mit Aether ausgeschüttelt, was in drei wiederholten Operationen erreicht ist. Das abgehobene, sowie das mit Aether ausgezogene Glycol wird destillirt, wobei anfangs etwas Wasser entweicht, dann aber die Temperatur rasch steigt und zwischen 218—220° fast alles übergeht. Das Destillat, einer nochmaligen Destillation unterworfen, lieferte bei 219—220° reines γ-Pentylenglycol. Aus 20 g Acetopropylalkohol erhielt ich 17 g Glycol.

Das γ-Pentylenglycol bildet eine farblose, dickliche Flüssigkeit, von der Consistenz der englischen Schwefelsäure: es ist fast geruchlos und besitzt einen schwach bitteren Geschmack. In Wasser ist es sehr leicht in allen Verhältnissen löslich, ebenso in Alkohol und Chloroform; in Aether löst es sich bei Gegenwart von Feuchtigkeit ziemlich schwer auf, leichter in ganz wasserfreiem; in Petroleumäther ist es unlöslich.

Beim Abkühlen auf —18° wird es ganz dickflüssig und zähe. Sein Siedepunkt liegt unter 713 mm Barometerstand bei 219—220° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Freer und Perkin geben denselben zu 210—220° an. Beim Destilliren spaltet es nicht, wie man vielleicht erwarten könnte, Wasser ab, sondern es geht ebenso, wie das δ Hexylenglycol völlig unzersetzt über. Zwar geben Freer und Perkin an, dass γ-Pentylenglycol beim Erhitzen bis auf seinen Siedepunkt in Wasser und ein leicht flüchtiges Oel zerfalle, allein dieses Verhalten kommt dem γ-Pentylenglycol nicht zu. Dass es selbst bei noch höherer Temperatur beständig ist, geht aus seiner Dampfdichtebestimmung hervor. Ich führte dieselbe im Dampfe des *p*-Nitrotoluols, also bei 236—237°, nach V. Meyer aus und erhielt folgendes Resultat.

0.068 g Substanz verdrängten 16.8 ccm feuchte Luft bei 20° und 721.35 mm Barometerstand auf 0° reducirt.

	Berechnet für $C_5H_{12}O_2$	Gefunden
D	3.60	3.62

Nach vollendeter Dampfentwicklung erhitzte ich noch 10 Minuten lang, ohne dass das Dampfvolumen sich veränderte. γ-Pentylenglycol

ist also auch noch bei 236° völlig beständig. Es stimmt dieses Verhalten überein mit dem des δ-Pentylenglycols, welches vor Kurzem von Gustavson und Demijanoff[1]) aus Pentamethylendiamin hergestellt wurde und das bei 260° unzersetzt siedet. Auch im übrigen Verhalten wird dieses Glycol, dessen Siedepunkt auffallend hoch liegt, mit dem γ-Pentylenglycol die grösste Aehnlichkeit zeigen.

Die Elementaranalyse des Glycols ergab folgende Zahlen:

I. 0.1635 g Substanz gaben 0.1755 g Wasser und 0.345 g Kohlensäure.

II. 0.1675 g Substanz gaben 0.1780 g Wasser und 0.3555 g Kohlensäure.

	Ber. für $C_5H_{12}O_2$	Gefunden I.	II.
C	57.69	57.55	57.87 pCt.
H	11.54	11.92	11.80 »

Sein specifisches Gewicht ist bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 1.0003.

Um zum Alkylenoxyd des γ-Pentylenglycols zu gelangen, wollte ich zunächst den alt bekannten Weg einschlagen und versuchte daher, das Monobromhydrin des Glycols zu gewinnen, was jedoch nicht glückte. Leitet man gasförmigen Bromwasserstoff in γ-Pentylenglycol, so wird dieser unter bedeutender Erwärmung und Braunfärbung absorbirt und es wird das Glycol dickflüssig. Ist es mit Bromwasserstoff gesättigt, so hat gerade 1 Mol. Glycol 1 Mol. Bromwasserstoff aufgenommen, wie dies unter gleichen Verhältnissen auch beim Aethylenglycol der Fall ist. Wird das Gemisch im zugeschmolzenen Glasrohr 2—3 Stunden im kochenden Wasserbad erhitzt, so wird es dünnflüssig und es scheidet sich auf einer schweren, öligen Flüssigkeit Wasser ab. Wird der Röhreninhalt mit etwas Wasser versetzt, mit Kaliumcarbonat übersättigt und das abgeschiedene und mit Chlorcalcium getrocknete Oel destillirt, so geht zunächst eine leicht flüchtige Verbindung über, die nochmals destillirt bei 77—78° siedet und das weiter unten beschriebene γ-Pentylenoxyd ist. Bei fortgesetztem Erhitzen destillirt dann zwischen 198—201° eine farblose, schwere Flüssigkeit, von angenehmem Geruch. Diese enthält nach der Brombestimmung 67.92 pCt. Brom, während das Monobromhydrin 47.90 pCt., das Dibromür 69.56 pCt. Brom enthält; auch stimmt sie in dem übrigen Verhalten mit dem weiter unten beschriebenen Pentylenbromür überein. Beim Erhitzen äquivalenter Mengen γ-Pentylenglycols und Bromwasserstoff auf 100° entsteht daher nicht, wie man erwarten sollte, Monobromhydrin, sondern das entsprechende Dibromür, während ein anderer Theil des Glycols in sein Anhydrid übergeht.

Als ich γ-Pentylenglycol mit 35—40procentiger Bromwasserstoffsäure 1 Stunde lang im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbad erhitzte,

[1]) Journal für prakt. Chemie 39 (N. F.), 542.

schied sich auf der Oberfläche eine leicht bewegliche Flüssigkeit ab, die gleichfalls den Geruch des γ-Pentylenoxyds besass. Den Röhreninhalt unterwarf ich einer Destillation und übersättigte die ersten Antheile des Destillats mit Potasche. Die abgeschiedene, leichte Flüssigkeit wurde getrocknet und destillirt, wobei sie bei 77—79° überging und daher das erwähnte Oxyd war. Das Glycol giebt also beim Erhitzen mit verdünnter Bromwasserstoffsäure γ-Pentylenoxyd und zwar geht diese Reaction beinahe glatt, entsprechend folgender Gleichung von statten:

$$\begin{array}{l} CH_3 \\ CHOH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2OH \end{array} = \begin{array}{l} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{array} \Big\rangle O + H_2O.$$

Wird das Glycol mit dem 3—4 fachen Volumen rauchender Bromwasserstoffsäure 3 Stunden im Wasserbad erhitzt, so geht es vollständig in das

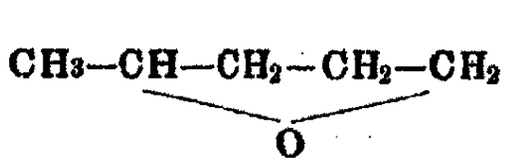
γ-Pentylendibromür, $CH_3 . CHBr . CH_2 . CH_2 . CH_2Br$,

über. Destillirt man den Röhreninhalt mit Wasserdampf, so erhält man das Bromür als ein schweres, farbloses Oel, das nach dem Trocknen mit Chlorcalcium und Erhitzen im Fractionskölbchen bis auf 200°, wodurch ein Paar Tropfen einer leichter flüchtigen Verbindung überdestilliren, fast völlig rein ist. Die Brombestimmung von demselben gab folgende Zahlen:

I. 0.303 g Substanz gaben 0.471 g Bromsilber und 0.011 g Silber.
II. 0.2115 g Substanz gaben 0.3325 g Bromsilber und 0.007 g Silber.

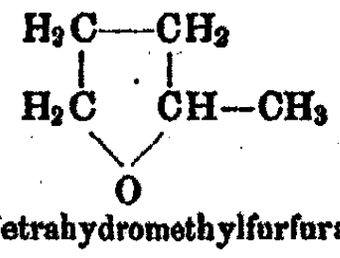
	Ber. für $C_5H_{10}Br_2$	Gefunden I.	II.
Br	69.56	68.81	69.31 pCt.

Es bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. In Wasser ist es unlöslich, leicht aber löst es sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff. Sein Siedepunkt liegt bei 200—202° unter 718 mm Barometerstand, dabei wird es aber theilweise zersetzt, indem Bromwasserstoffdämpfe entweichen.



γ-Pentylenoxyd

oder



Tetrahydromethylfurfuran.

So beständig das γ-Pentylenglycol selbst bei höherer Temperatur ist, so leicht spaltet es unter dem Einfluss wasserentziehender Sub-

stanzen ein Molekül Wasser ab, so dass meine früher ausgesprochene Ansicht, dieses Glycol werde sich ähnlich verhalten wie das δ-Hexylenglycol, sich vollständig bestätigte; ja es scheint diese Anhydridbildung beim γ-Pentylenglycol noch leichter stattzufinden, als wie bei letzterem. Wie schon weiter oben erwähnt, geht sie vor sich, wenn das Glycol mit verdünnter Bromwasserstoffsäure auf 100° erhitzt wird; ebenso wirkt 60—66 procentige Schwefelsäure. Zur Darstellung des γ-Pentylenoxyds wird das γ-Pentylenglycol mit dem dreifachen Gewichte 60procentiger Schwefelsäure $^1/_2$—1 Stunde im zugeschmolzenen Rohr im kochenden Wasserbad erwärmt, der Röhreninhalt hierauf mit etwa dem gleichen Volumen Wasser verdünnt und etwa $^1/_{10}$ davon abdestillirt. Im Destillat ist dann neben Wasser alles Pentylenoxyd enthalten, welches mit Potasche völlig abgeschieden und getrocknet wird. Bei der darauffolgenden Destillation geht fast alles zwischen 76—82° über, nur wenig bleibt zurück, das höher siedet. Das Destillat wird nochmals mit ausgeglühtem Kaliumcarbonat getrocknet und neuerdings destillirt, wobei reines γ-Pentylenoxyd bei 77—78° unter 716 mm Barometerstand übergeht. Aus 17 g Glycol erhielt ich 11 g Oxyd statt 14 g. Dasselbe bildet eine farblose, äusserst leicht bewegliche Flüssigkeit, die wie δ-Hexylenoxyd, besonders im verdünnten Zustand, dem gewöhnlichen Aether ähnlich riecht. In Wasser ist es ziemlich löslich. 1 Raumtheil Oxyd löst sich in etwa 10 Theilen Wasser. Wird eine solche Lösung erwärmt, so trübt sie sich, indem sich ein Theil des Oxyds ausscheidet. Potasche scheidet aus der wässrigen Lösung das γ-Pentylenoxyd fast völlig aus. Auf ammoniakalische Silber- oder Fehling'sche Lösung wirkt es weder bei gewöhnlicher Temperatur noch bei der Kochhitze des Wassers. Essigsaures Phenylhydrazin bringt in einer wässrigen Lösung des Oxyds gleichfalls keine Veränderung hervor. In Aether, Alkohol und Chloroform ist es äusserst leicht löslich. Seine Analyse gab folgende Resultate:

I. 0.1230 g Substanz gaben 0.130 g Wasser und 0.3145 g Kohlensäure.
II. 0.202 » » » 0.219 » » » 0.5175 » »

	Berechnet für $H_3C.CH.CH_2.CH_2.CH_2$ (O)	Gefunden I.	Gefunden II.
C	69.76	69.74	69.86.
H	11.63	11.70	12.03.

Die Bestimmung der Dampfdichte, nach V. Meyer im Xyloldampf ausgeführt, ergab:

I. 0.070 g Substanz verdrängten 20.8 ccm feuchte Luft bei 20° und 721.35 mm Barometerstand auf 0° reducirt.

II. 0.071 g Substanz verdrängten 20.4 ccm feuchte Luft bei 20° und 721.35 mm Barometerstand auf 0° reducirt.

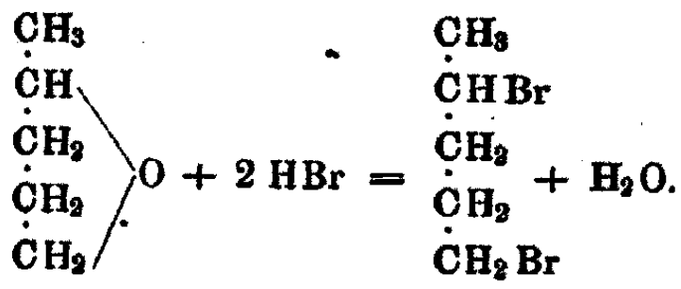
	Ber. für $C_5H_{10}O$	Gefunden I.	II.
D	2.98	3.02	3.12 pCt.

Das specifische Gewicht des γ-Pentylenoxyds ist bei 0° auf Wasser von 0° bezogen = 0.8748.

Wie in seinen physikalischen Eigenschaften, gleicht das γ-Pentylenoxyd auch in seinem chemischen Verhalten vollständig dem δ-Hexylenoxyd. Ebenso wie letzteres verbindet es sich weder bei gewöhnlicher noch bei höherer Temperatur mit Wasser. Ich erhitzte es damit 10 Stunden lang auf 100°, sowie je 8 Stunden auf 160—170° und 200—210°, ohne dass es verändert wurde. Es unterscheidet sich hierdurch wesentlich von den α-Alkylenoxyden, die hierbei mehr oder weniger leicht in die betreffenden Glycole übergehen. Auch möchte ich auf die grosse Verschiedenheit vom Dihydromethylfurfuran aufmerksam machen, welches sich so leicht mit den Bestandtheilen des Wassers verbindet und in Acetopropylalkohol übergeht [1]).

In gleicher Weise beständig wie gegen Wasser ist das Pentylenoxyd gegen wässriges Ammoniak. Ich liess es damit bei gewöhnlicher Temperatur stehen, erhitzte es mit starkem Salmiakgeist längere Zeit auf 100°, 160—170° und 200°, ohne dass eine Veränderung eintrat. Ebenso widerstandsfähig ist das γ-Pentylenoxyd gegen Phenylhydrazin und Hydroxylamin bei gewöhnlicher und höherer Temperatur; mit ersterem erhitzte ich es bis auf 200°, ohne dass eine Reaction zu beobachten war.

Während sich das γ-Pentylenoxyd gegen die eben genannten Substanzen so beständig zeigt, wird es leicht von Bromwasserstoff verändert. 35procentige Säure wirkt zwar beim Erhitzen auf 100° nicht darauf ein, wird es aber mit 60—65procentiger Bromwasserstoffsäure im kochenden Wasserbad erhitzt, so wird dasselbe verändert, aber es entsteht nicht etwa das Monobrombydrin des Pentylenglycols, sondern vorzugsweise γ-Pentylendibromür, entsprechend folgender Gleichung:



$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2 \end{matrix}\!\!>\!O + 2\,HBr = \begin{matrix} CH_3 \\ CHBr \\ CH_2 \\ CH_2 \\ CH_2Br \end{matrix} + H_2O.$$

Als ich nämlich γ-Pentylenoxyd mit Bromwasserstoffsäure von oben erwähnter Concentration 3—4 Stunden im Wasserbad erhitzte, schied sich ein schweres Oel aus, das, abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet, 67.22 pCt. Brom enthielt, während das Pen-

[1]) Diese Berichte XXII, 1199.

tylendibromid 69.56 pCt. verlangt, es bestand also dieses Oel vorzugsweise aus letzterem. Ich erhielt aus dem Pentylenoxyd reines Dibromür, als ich es mit der 3—4-fachen Menge rauchender Bromwasserstoffsäure 2 Stunden lang im Wasserbad erhitzte, das entstandene Oel mit Wasserdampf übertrieb, mit Chlorcalcium trocknete und hierauf im Fractionskölbchen bis auf 200° erhitzte. Das so erhaltene Bromür stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus dem γ-Pentylenglycol hergestellten überein, es siedet wie dieses bei 200 bis 202° unter theilweiser Zersetzung. Bei seiner Brombestimmung erhielt ich:

0.214 g Substanz gaben 0.337 g Bromsilber und 0.0065 g Silber.

Ber. für $C_5H_{10}Br_2$		Gefunden
Br	69.56	69.25 pCt.

Es verhält sich also nach den vorstehenden Versuchen das γ-Pentylenglycol ganz ähnlich wie das δ-Hexylenglycol. Die Anhydridbildung des ersteren scheint noch leichter stattzufinden als bei letzterem, hingegen ist das γ-Pentylenoxyd gegen Halogenwasserstoffsäuren etwas widerstandsfähiger als das δ-Hexylenoxyd. Beide Glycole unterscheiden sich durch die beschriebene Anhydridbildung wesentlich von den α-Glycolen, ebenso sind die Oxyde der ersteren durch ihre Beständigkeit gegen Wasser und Ammoniak sehr verschieden von den Anhydriden der letzteren.

München, den 4. October 1889.

---

465. E. Nölting: Untersuchungen über Farbstoffe der Triphenylmethangruppe.

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

[Erste Mittheilung.]

1. Zur Kenntniss der Rosanilinbildung.

Die Bedingungen der Fuchsinbildung aus dem Anilin und seinen Homologen sind besonders von A. W. Hofmann, Rosenstiehl[1]), Emil und Otto Fischer[2]), und zuletzt von Rosenstiehl und Gerber[3]) in eingehender Weise studirt worden.

---

[1]) Ann. chim. phys. [5], 8, 192.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 194, 274. Diese Berichte XIII, 2204.
[3]) Ann. chim. phys. [6], 2, 331.

Rosenstiehl und Gerber theilen die Homologen des Anilins, nach ihrem Verhalten zu Oxydationsmitteln, speciell Arsensäure, in drei Categorien.

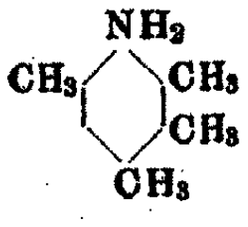
Basen erster Categorie nennen sie diejenigen, welche für sich allein mit Arsensäure behandelt, kein Fuchsin liefern, wohl aber, wenn man sie gleichzeitig mit Anilin oxydirt.

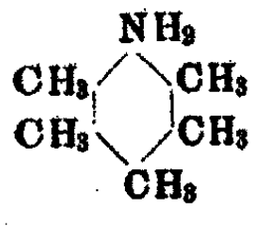
Es sind dies: Paratoluidin, α- (asymmetrisches) Metaxylidin, Mesidin, (Cumidin[1]), Amidotetramethyl- und Amidopentamethylbenzol[2]).

I.

II.

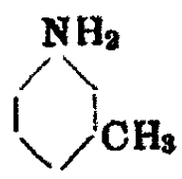
III.

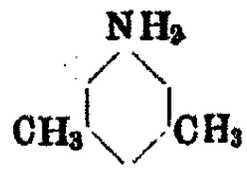
IV. 

V. 

Basen zweiter Categorie sind die, welche für sich allein oxydirt kein Fuchsin liefern, wohl aber, wenn man zwei Moleküle derselben mit einem Molekül einer Base der ersten Categorie zusammen der Oxydation mit Arsensäure unterwirft. Derartige Basen sind: Orthotoluidin[3]) und γ-, ν- (benachbartes) Metaxylidin[4]):

Basen dritter Categorie sind endlich diejenigen, welche weder für sich allein, noch mit einer Base der ersten Categorie zusammen oxydirt, in fuchsinartige Farbstoffe übergehen; nämlich: Metatoluidin[4])[5]) und β-, s- (symmetrisches) Metaxylidin[6]).





---

[1]) Hofmann, diese Berichte VIII, 62. Das von Hofmann verwandelte Cumidin, durch Umlagerung erhalten, erkannte er später als mit Mesidin identisch.

[2]) Dem von Hofmann (loc. cit.) durch Umlagerung erhaltenen Amidotetramethylbenzol kommt die Formel IV zu.

[3]) Rosenstiehl, loc. cit., E. und O. Fischer, diese Berichte XIII, 2204.

[4]) Rosenstiehl und Gerber, loc. cit.

[5]) Monnet, Reverdin und Nölting, diese Berichte XII, 445.

[6]) Rosenstiehl und Gerber, loc. cit.

Ein Blick auf die Constitutionsformeln dieser Körper zeigt, dass in allen Basen der ersten Categorie sich ein Methyl in Parastellung zum Amid befindet, während im Gegentheil in den Basen der zweiten und dritten Categorie die Parastelle frei ist; in denjenigen der zweiten Categorie stehen die Methyle in Ortho zum Amid, in denjenigen der dritten in Meta.

Durch die Untersuchungen von E. und O. Fischer ist nachgewiesen, dass im einfachsten Rosanilin dem aus einem Molekül Paratoluidin und zwei Molekülen Anilin entstehenden, alle drei Amidogruppen zum Fundamentalkohlenstoff in Para stehen. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass bei allen Homologen das Gleiche der Fall ist, und daher ist es leicht erklärlich, dass die Basen der ersten Categorie für sich allein, oder zu je zweien oxydirt, kein »Fuchsin« liefern, wohl aber bei gleichzeitiger Oxydation mit Anilin. In den Basen der zweiten Categorie ist die Parastelle frei, eine oder zwei Orthostellen besetzt; dieselben liefern, mit Basen der ersten Categorie zusammen oxydirt, Fuchsin in reichlicher Menge, ebenso wie das Anilin. Dass dieselben für sich allein oxydirt, ebensowenig wie das Anilin allein, Rosaniline geben, erklärt sich dadurch, dass in dem »Rosanilin« alle drei Amidogruppen zum Fundamentalkohlenstoff in der Parastellung stehen müssen. Das Gleiche gilt für die Basen der dritten Categorie.

Weshalb aber diese letzteren, mit einem Amin der ersten Categorie zusammen oxydirt, kein »Fuchsin« liefern, lässt sich bis jetzt nicht erklären.

Dass metasubstituirte Aniline keine gefärbten Triphenylcarbinolderivate liefern, erhellt auch aus den Versuchen von Monnet, Reverdin und Nölting[1]) über Violettbildung aus Mono- und Dimethylmetatoluidin, und denjenigen von O. Fischer[2]) und Kock[3]) über Condensation von Dimethylmetatoluidin mit Benzaldehyd und Paranitrobenzaldehyd.

Die Besetzung der Orthostellen zum Amid im Anilin macht es also zur Fuchsinbildung mit paramethylirten Aminen nicht untauglich; im Gegentheil, die Ausbeute an Fuchsin aus Para- und Orthotoluidin ist eher eine bessere wie aus Paratoluidin und Anilin allein.

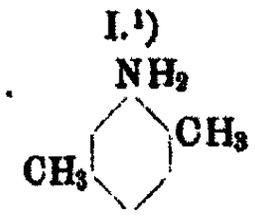
Rosenstiehl und Gerber werfen nun die Frage auf: Wie wird sich ein Homologes des Anilins verhalten, in welchem gleichzeitig Ortho- und Metastellen besetzt sind, wird es der zweiten oder dritten Categorie angehören?

---

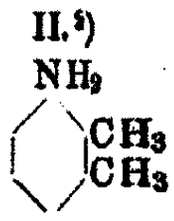
[1]) Monnet, Reverdin und Nölting, diese Berichte XI, 2278.
[2]) O. Fischer, diese Berichte XIII, 807.
[3]) Kock, diese Berichte XX, 1563.

Die Amine, die dieser Anforderung entsprechen, sind die folgenden:

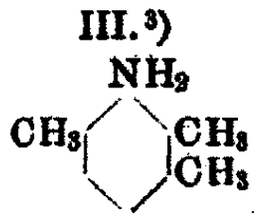
I.[1])



II.[2])

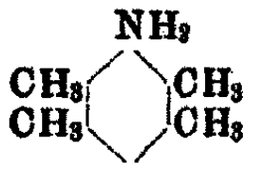


III.[3])



IV.[4])

V.[5])



Von diesen fünf Basen war zur Zeit der Arbeit von Rosenstiehl und Gerber nur die erste bekannt, aber so schwer zugänglich, dass dieselben sie bei ihren Versuchen nicht berücksichtigt haben.

Die anderen vier sind seither dargestellt worden, freilich ist ihre Beschaffung eine recht mühsame und zeitraubende.

Aus meinen Versuchen ergiebt sich nun, dass diese fünf Basen sämmtlich der dritten Categorie angehören, dass sie weder für sich allein, noch mit Paratoluidin zusammen oxydirt, fuchsinartige Farbstoffe liefern.

Einige Versuche habe ich auch mit α-Metaxylidin und Mesidin, statt Paratoluidin, angestellt, aber mit demselben negativen Erfolge.

Man erhält violettgraue oder gelbe (vermuthlich acridinartige) Farbstoffe, aber keine Spur fuchsinartiger Körper.

Ich glaube also schliessen zu dürfen, dass die Gegenwart selbst einer Methylgruppe in Metastellung zum Amid ein parafreies Amin unfähig macht, mit einem paramethylirten Amin zusammen oxydirt, ein Fuchsin zu liefern.

Eine zweite Frage haben Rosenstiehl und Gerber ebenfalls erörtert, nämlich ob Methyle in der Metastellung bei den Aminen der ersten Categorie ebenfalls einen Einfluss auf die Fuchsinbildung haben.

In den drei ersten Aminen der ersten Categorie sind die Metastellen frei und nur Orthostellen besetzt, in den zwei letzten sind die

---

[1]) Schaumann, diese Berichte XI, 1537.

[2]) Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2671; Thöl, diese Berichte XVIII, 2562.

[3]) Mayer, diese Berichte XX, 971.

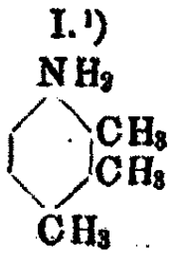
[4]) Edler, diese Berichte XVIII, 630.

[5]) Diese bisher noch nicht bekannte Base habe ich aus Durol dargestellt und werde dieselbe später genauer beschreiben.

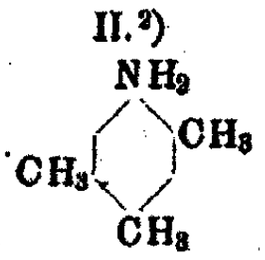
Ortho- und je eine oder zwei Metastellen besetzt. Es war also a priori wahrscheinlich, dass auch andere paramethylirte Amine mit gleichzeitig besetzten Ortho- und Metastellungen Fuchsin liefern würden, aber um das Verhalten para- und gleichzeitig nur metamethylirter Amine vorauszusehen, lagen keine Analogien vor.

Ortho- und zugleich metamethylirte Paratoluidine sind die folgenden:

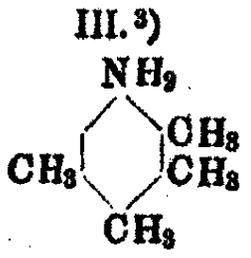
I.[1])



II.[2])

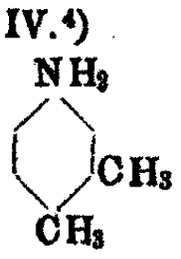


III.[3])

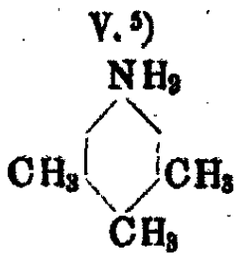


nur metamethylirte sind

IV.[4])



V.[5])



Von diesen fünf Basen war 1882 nur die zweite dargestellt, aber ihrer Constitution nach nicht erforscht.

Meine Versuche haben die oben erörterte Frage ebenfalls zum Abschluss gebracht. Diese Basen liefern alle fünf, mit Anilin, Orthotoluidin oder *v*-Metaxylidin oxydirt in reichlicher Menge »Fuchsine«.

Es folgt hieraus, dass ein paramethylirtes Amin immer zur Fuchsinbildung geeignet ist, einerlei ob die Metastellungen durch Methyle substituirt sind oder nicht.

Da alle zehn paramethylirten Aniline mit Anilin, Orthotoluidin und *v*-Metaxylidin zusammen oxydirt Fuchsine liefern, so stellt sich die Zahl der isomeren und homologen Rosaniline auf dreissig, entsprechend der zweiten Hypothese von Rosenstiehl und Gerber (loc. cit. S. 365—367), wenn man nur den Fall in Betracht zieht, wo ein Molekül paramethylirtes Amin mit zwei Molekülen des gleichen Amins der zweiten Categorie zusammen oxydirt wird. Bedenkt man jedoch, dass man die Oxydation mit zwei verschiedenen Aminen der

---

[1]) Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2670.

[2]) Schaper, Zeitschr. für Chem., N. F. III (1867), 13; Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2680; Hofmann, diese Berichte XV, 2895.

[3]) Thöl, diese Berichte XVII, 159; Limpach, diese Berichte XXI, 644.

[4]) Jacobson, diese Berichte XVII, 159; Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2670.

[5]) Nölting und Forel, diese Berichte XVIII, 2681; Limpach, diese Berichte XXI, 643.

zweiten Categorie (Anilin und Orthotoluidin, Anilin und *v*-Metaxylidin, Orthotoluidin und *v*-Metaxylidin) vornehmen kann, so wird die Zahl der möglichen Isomeren die doppelte. Andererseits sind aber unter diesen letzten dreissig einige, welche entweder untereinander oder mit Verbindungen der ersten dreissig identisch sind, so dass sich die Zahl der möglichen isomeren und homologen Rosaniline schliesslich auf zweiundfünfzig stellt.

Es sind nämlich unter einander identisch die Rosaniline aus folgenden Basen:

1. Metaxylidin + 2 Anilin = Paratoluidin + Orthotoluidin + Anilin.
2. Mesidin + 2 Anilin = Paratoluidin + *v*-Metaxylidin + Anilin.
3. Metaxylidin + Orthotoluidin + Anilin = Paratoluidin + 2 Orthotoluidin.

4. u. 5. Mesidin + Orthotoluidin + Anilin = Metaxylidin + *v*-Metaxylidin + Anilin = Paratoluidin + *v*-Metaxylidin + Orthotoluidin.

6. Mesidin + *v*-Metaxylidin + Anilin = Paratoluidin + 2*v*-Metaxylidin.

7. Mesidin + 2 Orthotoluidin = Metaxylidin + *v*-Metaxylidin + Orthotoluidin.

8. Mesidin + *v*-Metaxylidin + Orthotoluidin = Metaxylidin + 2 *v*-Metaxylidin.

Ob sich Rosanilin bilden würde wenn ein Amin der ersten Categorie mit einem Molekül eines Amins der zweiten und einem Molekül eines Amins der dritten Categorie zusammen oxydirt wird, z. B. Paratoluidin mit Anilin und Metatoluidin, lässt sich nicht voraussehen. Möglich wäre dieses immerhin, denn das so erhaltene Derivat ist existenzfähig, es wäre im speciell angeführten Falle identisch mit demjenigen aus einem Molekül *a*-Orthoxylidin und zwei Molekülen Anilin. Die experimentelle Lösung dieses Problems ist aber mit solchen Schwierigkeiten verbunden, dass ich sie bis jetzt nicht in Angriff genommen habe, es würde sich ja natürlich neben dem gesuchten Rosanilin aus Paratoluidin, Anilin und Metatoluidin, Pararosanilin bilden und die Trennung dieser beiden Homologen würde jedenfalls nur möglich sein bei Anwendung grösserer Menge Material als man im Laboratorium verarbeiten kann. Wenn eine derartige Condensation möglich wäre so wäre sie es aber wahrscheinlich nur bei metafreien Aminen der ersten Categorie, denn aus metamethylirten müsste man zweifach metamethylirte Rosaniline erhalten, die nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen nicht existenzfähig sind.

Die Gesammtzahl der möglichen isomeren und homologen Rosaniline würde also hierdurch nicht verändert werden, nur würden für mehrere derselben neue Bildungsweisen hinzukommen.

Weshalb in zwei Benzolkernen metamethylirte Rosaniline nicht existiren sollten, lässt sich kaum erklären, Thatsache ist nur, dass sie sich nach den bis jetzt bekannten Methoden nicht erhalten lassen.

Zum Schluss sei es mir gestattet, die im Vorliegenden erörterten Thatsachen kurz zusammenzufassen.

Alle paramethylirten Aniline: Paratoluidin, α-Metaxylidin, α-Orthoxylidin, Mesidin, Pseudocumidin, Isocumidin, Cumidin von Nölting und Forel, Isoduridin, Prehnidin, Pentamethylamidobenzol, geben mit zwei Molekülen Anilin, Orthotoluidin oder v-Metaxylidin zusammen oxydirt Fuchsine; sie liefern jedoch kein Fuchsin wenn man sie mit parafreien aber metamethylirten Anilinen: Metatoluidin, Paraxylidin, v-Orthoxylidin, s-Metaxylidin, Cumidin von Edler, Cumidin von Mayer, krystallisirtes Duridin, zusammen oxydirt.

Caro hat schon vor Jahren gezeigt, dass reines Anilin mit einem Körper erhitzt, welcher im Stande ist den Fundamentalkohlenstoff zu liefern und gleichzeitig oxydirend zu wirken — nämlich Jodoform — Fuchsin liefert. Ich habe die Jodoformreaction mit einer Anzahl der obigen Basen versucht, und — wie vorauszusehen — gefunden, dass Orthotoluidin und v-Metaxylidin ebenfalls einen rothen Farbstoff liefern, während dieses bei Metatoluidin, Paraxylidin, v-Orthoxylidin, s-Metaxylidin und Edler'schem Cumidin nicht der Fall ist. Aehnlich würden sich natürlich auch die anderen Basen der dritten Categorie verhalten, welche ich aber aus Mangel an Material noch nicht untersucht habe. Paratoluidin und andere paramethylirte Amine liefern auch nur gelbbraune Farbstoffe, aber keine Fuchsine, was ja auch theoretisch nicht möglich ist.

2. Ueber die Condensation von Tetramethyldiamidobenzhydrol und Tetramethyldiamidobenzophenon mit metasubstituirten Aminen.

A. Kern [1]) hat vor einigen Jahren gefunden, dass das von Michler entdeckte Tetramethyldiamidobenzhydrol, $C\begin{cases}C_6H_5N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{cases}(OH)(H)$ sich mit primären, secundären und tertiären Aminen zu Leukobasen

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. No. 27032. Friedländer, Theerfarbenfabrikation S. 75.

condensirt, welche durch Oxydationsmittel in Farbstoffe der Rosanilingruppe übergehen. Alle von Kern untersuchten Amine waren Derivate des Anilins, des Orthotoluidins und des *α*-Naphtylamins, also Basen mit freier Para- und Metastellung.

Kern und Caro [1]) stellten bald nacher fest, dass durch Condensation des Tetramethyldiamidobenzophenons mit tertiären und einigen secundären Aminen bei Gegenwart von Phosphortri- oder -oxychlorid dieselben Farbstoffe erhalten werden können, welche aus den Condensationsproducten des Hydrols mit denselben Basen durch nachherige Oxydation entstehen.

Basen mit freier Para- und besetzter Metastellung, also Basen der dritten Categorie nach Rosenstiehl und Gerber, sind von Kern und Caro nicht untersucht worden.

Aus den in der vorhergehenden Abhandlung hinterlegten Thatsachen geht hervor, dass die Metastellen in einem der drei Benzolkerne des Triamidotriphenylcarbinols durch Methylgruppen besetzt sein können, ohne dass deshalb der Farbcharakter beeinträchtigt oder sogar stark in der Nuance beeinflusst wird.

Es war also a priori wahrscheinlich, dass Tetramethyldiamidobenzhydrol sich mit parafreien metamethylirten Aminen zu farbgebenden Leucoverbindungen condensiren würde, und dass aus dem Keton und den tertiären Alkylderivaten jener Basen bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid direct Farbstoffe entstehen müssten. Der Versuch hat diese Voraussetzungen in ganz allgemeiner Weise bestätigt.

Aus sämmtlichen sieben parafreien, metamethylirten Homologen des Anilins (Metatoluidin, Paraxylidin, *v*-Orthoxylidin, *s*-Metaxylidin, Cumidin von Edler und von Mayer und krystallisirtes Duridin) erhält man mit dem Hydrol leicht und glatt Leucobasen, welche durch Oxydation mit Bleisuperoxyd oder Chloranil blauviolette Farbstoffe liefern [2]).

Die Condensation verläuft wie für das Anilin leicht und glatt, indem die salzsauren Salze der Basen und des Hydrols in molecularen Mengen in concentrirter Lösung auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt werden.

Ebenso glatt condensiren sich die secundären und tertiären metamethylirten Basen; ich habe bis jetzt untersucht: Monomethylmeta-

---

[1]) Badische Anilin- und Sodafabrik D. R.-P. No. 27789. Friedländer, Theerfarbenfabrikation S. 80.

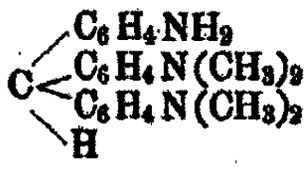
[2]) Es sei noch erwähnt, dass auch das *v*-Metaxylidin mit dem Hydrol ganz glatt zu einer Leucoverbindung zusammentritt; so dass die Condensation zu Triphenylmethanderivaten für alle Homologen des Anilins mit freier Parastellung durchgeführt ist.

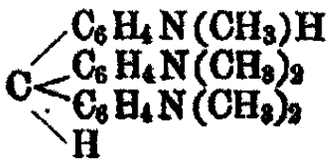
toluidin, Dimethylmetatoluidin, Diäthylmetatoluidin, Diäthylparaxylidin und *o*-Diäthylorthoxylidin.

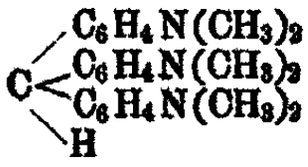
Die Condensation der zuletzt erwähnten tertiären Basen mit dem Keton bei Gegenwart von Phosphoroxychlorid findet mit derselben Leichtigkeit wie diejenige des Dimethyl- oder Diäthylanilins statt und liefert blaustichige Violette. Schliesslich bemerke ich noch, dass Meta-Chlor, Brom und Jodanilin sich leicht mit dem Hydrol condensiren, und die so erhaltenen Leucobasen bei der Oxydation violette Farbstoffe liefern, von weniger bläulichem Tone als die Metatoluidinderivate.

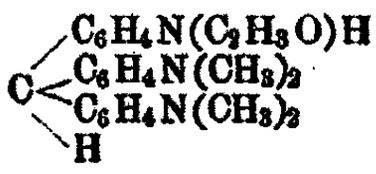
3. Ueber Chinolyldiphenylmethanfarbstoffe.

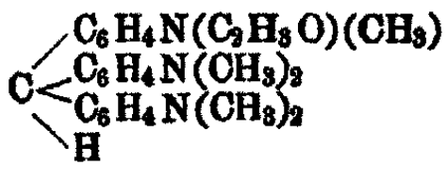
E. und O. Fischer [1]) haben gezeigt, dass Tetramethyltriamidotriphenylmethan, wenn es vor der Oxydation acetylirt wird, nicht mehr einen violetten, sondern einen grünen Farbstoff liefert, während die Substitution der Wasserstoffatome der dritten Amidogruppe durch Alkoholradicale die violette Nuance nur mehr bläut. Es geben nämlich bei der Oxydation:


Violett,


Violett blaustichiger,


Blaustichigstes Violett (Krystallviolett),


Grün,


Grün,

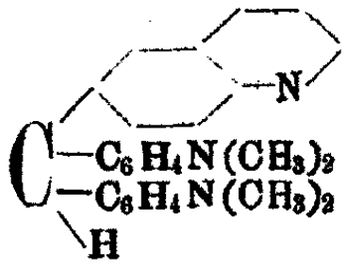
vorausgesetzt, dass alle drei Amidogruppen zum Fundamentalkohlenstoff in para stehen. Ist die Amidogruppe in meta oder ortho, so ist auch schon der primitive Farbstoff grün.

Aufhebung der Basicität der dritten Amidogruppe durch Acetylirung führt also den violetten Farbstoff wieder in einen grünen über,

[1]) E. und O. Fischer, diese Berichte XII, 801 und XIV, 2526.

ebenso wie die Addition von Chlormethyl zu einer dimethylirten Amidogruppe (Methylgrün).

Es schien mir von einigem Interesse zu untersuchen wie sich Tetramethyltriamidotriphenylmethan verhalten würde, in welchem die Amidogruppe mittelst der Skraup'schen Reaction in Chinolingruppe übergeführt wäre, wodurch der basische Charakter nicht abgeschwächt, sondern eher verstärkt wird. Der gewünschte Körper



lässt sich leicht nach der erwähnten Methode erhalten; er liefert bei der Oxydation einen blaustichig grünen Farbstoff, welcher ausserordentlich lichtunbeständig ist, also kein technisches Interesse besitzt.

Die Chinolylirung — es sei mir gestattet der Kürze wegen diesen Ausdruck zu gebrauchen — der Amidogruppe hat also denselben Einfluss auf die Nüance des Farbstoffes wie die Acetylirung. Ob der auf diesem Wege erhaltene Farbstoff mit dem Chinolingrün der Badischen Anilin- und Sodafabrik [1]) aus Tetramethyldiamidobenzophenon, Chinolin und Phosphoroxychlorid identisch oder nur isomer ist, werde ich noch untersuchen.

Auch das isomere Tetramethyltriamidotriphenylmethan, aus der Leukobase des Metanitrobittermandelöls durch Reduction erhalten, giebt nach der Skraup'schen Methode behandelt ein Chinolinderivat, welches ebenfalls bei der Oxydation einen grünen Farbstoff liefert.

Mülhausen, i./E. Chemie-Schule.

---

[1]) D. R.-P. No. 27789. Friedlaender, S. 84.

466. A. Ladenburg: Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen.

(Eingegangen am 15. October.)

Durch meine früheren synthetischen Untersuchungen in der Pyridinreihe habe ich schon einige bemerkenswerthe Resultate gewonnen, und ich darf hier daran erinnern, dass ich diese namentlich durch 3 Reactionen erlangt habe:

1. Durch Einführung von Alkylen in das Pyridin, beim Erhitzen von Pyridinbasen mit Jodalkylen.

2. Durch Verwandlung der Pyridinbasen in die entsprechenden Piperidinbasen bei der Behandlung mit Natrium und absolutem Alkohol.

3. Durch Einwirkung von Aldehyden auf substituirte Pyridinbasen, wo unter Abspaltung von Wasser ungesättigte Pyridinbasen gebildet wurden.

Der nächste wesentliche Schritt vorwärts musste, meiner Ansicht nach, die Synthese sauerstoffhaltiger Pyridin- und Piperidinbasen sein, und ich habe mich etwa 2 Jahre vergeblich bemüht, eine Methode zu finden, um zu diesem Ziele zu gelangen. Erst vor einigen Wochen ist es mir gelungen, positive Resultate zu erhalten, und zwar indem ich die Bedingungen ermittelte, unter denen die Aldehyde sich direct d. h. ohne Wasserabspaltung mit α substituirten Pyridinbasen verbinden. Bisher habe ich die Reaction nur in 2 Fällen näher studirt, aber offenbar ist sie einer grossen Ausdehnung fähig.

Durch Behandlung von α-Picolin mit Formaldehyd und Acetaldehyd wurden die Verbindungen $C_5H_4NCH_2 . CH_2OH$ und $C_5H_4NCH_2 . CHOH . CH_3$ erhalten.

Was nun die Nomenclatur derartiger Körper betrifft, so verweise ich auf zwei frühere Abhandlungen, in denen ich bereits für stickstoffhaltige Basen, welche Alkoholgruppen enthalten, den Namen Alkine vorgeschlagen habe [1]). Ich werde diese Bezeichnung jetzt beibehalten, doch werde ich den Begriff Alkine insofern erweitern, als ich nicht nur tertiäre Amine, sondern alle Amine mit Carbinolgruppen Alkine nenne und die Namen selbst insofern gegen früher verändere, als ich jetzt Alkin ganz ähnlich wie Carbinol für die Gruppe C(OH) gebrauche, so dass nur das resp. die damit verbundenen Radikale im Namen ausgedrückt werden müssen. So werde ich also die früher mit Dimethyläthylalkin bezeichnete Verbindung $N(CH_3)_2CH_2 . CH_2OH$ jetzt Trimethylinalkin, das Piperäthylalkin $NC_5H_{10} . CH_2 . CH_2OH$,

[1]) Diese Berichte XIV, 1876 und 2406.

Pipermethylinalkin, das Triäthylalkin $N(C_2H_5)_2CH_2.CH_2OH$ Diäthylmethylinalkin nennen u. s. f.

Die oben erwähnten aus α-Picolin, Formaldehyd und Acetaldehyd entstehenden Körper erhalten daher die Bezeichnungen α-Picolylalkin und α-Picolylmethylalkin.

α-Picolylalkin, $C_5H_4NCH_2CH_2OH$.

Man erhält die Verbindung in Form eines braunen, dicken Syrups, der nicht zur Krystallisation zu bringen und auch nicht unzersetzt unter gewöhnlichem Druck destillirbar ist. Zur Reinigung wird die Verbindung entweder im luftverdünnten Raum und zwar unter einem Druck von höchstens 20—30 mm Quecksilberdruck destillirt oder besser in das Platinsalz verwandelt, aus diesem wieder abgeschieden und dann unter niedrigem Druck destillirt.

Im reinen Zustand stellt die Base einen ganz farblosen Syrup dar, der unter 25 mm Druck bei 179° siedet. Sie ist in Wasser und Alkohol leicht, in Aether schwer löslich. Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sie sich nicht. Sie ist ziemlich hygroskopisch und kann nur über geschmolzenem Kaliumcarbonat getrocknet werden, da sich Aetzkali darin unter Braunfärbung auflöst. Bei der Destillation kalihaltiger Base zerfällt dieselbe selbst unter niederem Druck glatt in Wasser und Vinylpyridin (s. u.). Dieselben Producte entstehen auch, wenn reines Picolylalkin unter höherem Druck destillirt wird.

Die Analysen des Picolylalkins führten zur Formel C_7H_9NO:

	Gefunden I.	II.	III.	Berechnet
C	67.99	68.1	—	68.29 pCt.
H	7.95	7.8	—	7.32 »
N	—	—	11.55	11.39 »

Das specifische Gewicht der Base ist bei 0° 1.1111.

Das Platinsalz der Base krystallisirt in schönen Prismen, die bisweilen eine beträchtliche Grösse erreichen können. Es ist in kaltem Wasser mässig, in heissem sehr leicht löslich. Es schmilzt bei 170° unter Aufschäumen. Die Analysen gaben mit der Formel $(C_7H_9NOHCl)_2PtCl_4$ übereinstimmende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	26.02	25.66 pCt.
H	3.56	3.05 »
Pt	29.61	29.68 »

Das Goldsalz ist ziemlich schwer löslich und krystallisirt beim langsamen Verdunsten in gut ausgebildeten Krystallen. Von den übrigen Salzen ist bisher keines in charakteristischem Zustande erhalten worden.

Vinylpyridin, $C_5H_4NC_2H_3$.

Diese Base entsteht sehr leicht aus der eben beschriebenen: bei der Destillation der letzteren unter höherem Druck, bei der Destillation mit Kali, bei der Behandlung mit concentrirter Salzsäure u. s. w.

Die Base bildet eine farblose, leicht bewegliche Flüssigkeit von starkem Conyringeruch, in Wasser nicht leicht löslich, dagegen sehr leicht in Alkohol, Aether, Cloroform u. s. w. Bei der Destillation unter Luftdruck geht immer nur ein kleiner Theil unverändert über, während ein anderer sich in einen braunen Syrup verwandelt, der wahrscheinlich ein Polymeres darstellt. Man reinigt daher die Base zweckmässig durch Destillation im luftverdünnten Raum, wo sie bei 79—82° unter einem Druck von 29 mm ganz glatt übergeht, während sie bei barometrischem Druck bei 158—159° siedet. Die Analysen führten zur Formel C_7H_7N.

	Gefunden	Berechnet
C	79.54	80.00 pCt.
H	6.99	6.66 »
N	13.52	13.34 »
	100.05	100.00

Das specifische Gewicht der Base bei 0° ist 0.9985.

Die Doppelsalze der Base, Platinsalz, Goldsalz, Jodcadmiumsalz, Jodwismuthsalz und Quecksilbersalz krystallisiren alle sehr gut und sind mit Ausnahme des Platinsalzes schwer löslich. Auch das Pikrat ist krystallinisch und schwer löslich, das Perjodid wurde bisher nur als Oel erhalten. Näher untersucht wurde vorläufig nur das Platindoppelsalz.

Dieses krystallisirt in Nadeln oder grossen Tafeln, ist in Wasser ziemlich leicht löslich und schmilzt getrocknet bei 174° unter Zersetzung. Seine Zusammensetzung entspricht, bei 100° getrocknet, der Formel $(C_7H_7NHCl)_2PtCl_4$, wie aus folgenden Analysen hervorgeht:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
Pt	31.21	51.58	31.42 pCt.

α-Pipecolylalkin, $C_5H_9(CH_2.CH_2OH)NH$.

Das Picolylalkin lässt sich unschwer nach der früher von mir, für die Umwandlung von Pyridinbasen in Piperidinbasen angegebenen Methode, d. h. also durch Natrium und Alkohol reduciren, doch scheint die Ausbeute wesentlich von dem dabei eingehaltenen Verfahren abzuhängen, über das ich a. Orts nähere Mittheilung machen werde. Hier sei nur bemerkt, dass stets, wenn auch bisweilen nur in kleiner Menge eine mit Wasserdampf leicht flüchtige Base entsteht, über die ich aber noch nicht ins Klare gekommen bin.

Das Pipecolylalkin ist eine farblose krystallinische Base, die unter Luftdruck bei 225—228° siedet, während bei Destillation unter niedrigem Druck sehr verschiedene Siedepunkte beobachtet wurden. Nach längerer Zeit erstarrt sie meist von selbst, namentlich, wenn sie vorher stark abgekühlt war. Beim Hineinbringen eines Krystalls der Base wird sie fast augenblicklich fest. Sie ist sehr hygroskopisch. Den Schmelzpunkt fand ich, bei 31—32°. In Wasser, Alkohol und Aether ist sie leicht löslich; die letztere Eigenschaft gestattet eine bequeme Trennung von dem Picolylalkin.

Die Analyse führte zur erwarteten Formel $C_7H_{15}NO$.

	Gefunden	Berechnet
C	64.55	65.10 pCt.
H	12.00	11.62 »

Das α-Pipecolylalkin ist eine starke Base und färbt in wässriger Lösung rothes Lakmuspapier energisch blau. Von den Salzen habe ich bisher nur das Platindoppelsalz krystallisirt erhalten, und auch dies wird nur gewonnen, wenn man die alkoholischen Lösungen des Chlorhydrats und von Platinchlorid mischt und an der Luft verdunsten lässt. Man erhält dann prachtvolle grosse, wie Gyps krystallisirende, scharf ausgebildete und durchsichtige Krystalle, deren Platinbestimmung die Formel $(C_7H_{15}NO)_2PtCl_6H_2$ bestätigen:

	Gefunden	Berechnet
Pt	29.1	29.1 pCt.

Der Schmelzpunkt des getrockneten Salzes liegt bei 158°.

Die Base ist ein sekundäres Amin, wie aus ihrem Verhalten gegen Natriumnitrit hervorgeht, das sie schon bei gelindem Erwärmen in ein, in kaltem Wasser sehr schwer, in heissem Wasser leichter und in Aether leicht lösliches öliges Nitrosamin verwandelt.

Es wurde daher versucht, das Methylderivat der Base darzustellen und zwar durch Behandlung ihrer Lösung in wässrigem Methylalkohol mit Jodmethyl und Natron bei gewöhnlicher Temperatur. Erst nach längerer Zeit war alles Jodmethyl verschwunden, und nun wurde, nachdem der Methylalkohol verdunstet war, mit Aether wiederholt ausgeschüttelt, die davon aufgenommene Base in Chlorhydrat verwandelt und dieses mit Natriumnitrit gelinde erwärmt. Es schied sich nur wenig Nitrosamin ab, das durch Aether entfernt wurde. Aus dem zurückgebliebenen Chlorhydrat ward durch Kali und Aether die tertiäre Base gewonnen, die über festem Kali getrocknet und dann nach Entfernung des Aethers analysirt wurde. Die Analysen stimmen jedoch nur sehr annähernd mit der erwarteten Formel $C_8H_{17}NO$ überein, so dass eine weitere Reinigung nothwendig ist.

Das Platinsalz dieser Base habe ich bisher nicht krystallisirt erhalten, das Golddoppelsalz krystallisirt, ist aber nicht sehr schwer

löslich und daher zur Abscheidung der Base nicht besonders geeignet. Jodcadmiumsalz und Perjodid sind ölig.

Diese Base nimmt ein besonderes Interesse dadurch in Anspruch, dass sie nur 2 Wasserstoffatome mehr als das Tropin besitzt. Vergleicht man ihre Formel mit der, welche ich früher für das Tropin gegeben habe, so treten die nahen Beziehungen beider ohne Weiteres hervor:

$C_5H_7(CH_2 . \overset{\alpha}{C}H_2OH)NCH_3$ — Tropin

$C_5H_9(CH_2 . \overset{\alpha}{C}H_2OH)NCH_3$ — ν-Methylpipecolinalkin.

Der grossen Wichtigkeit wegen, welche die letztere Base demnach für die beabsichtigte Synthese des Tropins besitzt, habe ich auch versucht, sie direct aus ν-Methylpipecolin und Formaldehyd darzustellen, bisher aber ohne genügenden Erfolg, doch werden diese Versuche fortgesetzt und namentlich soll auch versucht werden, ob das ν-Methylpipecolëin $C_5H_7(\overset{\alpha}{C}H_3)NCH_3$ durch Formaldehyd direct in Tropin umgewandelt werden kann.

Da das ν-Methylpipecolinalkin eine tertiäre Base ist, so musste es sich gemäss meinen früheren Ausführungen in ein Alkeïn, d. h. in einen Ester verwandeln lassen. Die dahin zielenden Versuche, mit Mandelsäure und Salzsäure ausgeführt, scheinen diese Ansicht zu bestätigen, doch ist es mir bisher nicht gelungen, ein solches Alkëin in reinem Zustand zu erhalten. Die Versuche werden aber fortgesetzt.

Vinylpiperidin, $C_5H_9(C_2H_3)NH$ (?)

Um die Aehnlichkeit des Pipecolylalkin mit dem Tropin ins rechte Licht zu stellen, habe ich versucht, aus dem ersteren ganz ebenso wie früher aus dem letzteren Wasser abzuspalten, und zwar wurde der Versuch genau nach der für die Darstellung des Tropidins aus Tropin [1]) gegebenen Vorschrift ausgeführt. Und auch hier wurde wie dort eine verhältnismässig leichtflüchtige Base isolirt, nur dass die Ausbeute wesentlich hinter der für Tropidin gefundenen zurückbleibt.

Als Product wurde schliesslich eine zwischen 146—148° siedende farblose Flüssigkeit erhalten, deren Geruch an Tropidin und Coniin erinnert, die in Wasser leicht löslich ist und bei der Analyse annähernd auf die Formel $C_7H_{13}N$ stimmende Zahlen gab:

	Berechnet	Gefunden
C	76.19	75.68 pCt.
H	12.23	11.71 »

[1]) Ann. Chem. Pharm. 217, 118.

Golddoppelsalz und Pikrat der Base krystallisiren gut, und sind in Wasser ziemlich löslich, das Perjodid ist ölig, das Platindoppelsalz wurde noch nicht krystallisirt erhalten.

Was die Constitution der Base betrifft, so fragt es sich, ob der zur Wasserbildung nöthige zweite Wasserstoff der Seitenkette oder dem Kern entzogen ist, und ob sie, was im letzteren Falle möglich wäre, secundär oder tertiär ist. Alle diese Fragen sollen demnächst entschieden werden.

α-Picolylmethylalkin, $C_5H_4NCH_3.CH(OH).CH_3$.

Diese Base entsteht in ähnlicher Weise wie das α-Picolylalkin, d. h. aus α-Picolin und Acetaldehyd, doch ist die Ausbeute wesentlich geringer. Auch hier ist eine Reinigung mittelst des Platinsalzes zweckmässig.

Die Base habe ich bisher nie farblos, sondern immer etwas gelb gefärbt erhalten. Der bei etwa 18 g Base beobachtete Siedepunkt war 176—181° bei 18 mm Druck. Sie ist in Wasser, Alkohol und Chloroform leicht, in Aether schwer löslich. Zum Trocknen derselben eignet sich auch hier wieder nur geschmolzenes Kaliumcarbonat. Die Analyse führte zur Formel $C_8H_{11}NO$.

	Berechnet	Gefunden
C	70.15	70.07 pCt.
H	8.53	8.03 »

Das Platindoppelsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und fällt aus nicht zu verdünnten Lösungen des Chlorhydrats direct aus. Man reinigt es durch Krystallisiren aus heissem Wasser, wo man es in kleinen Tafeln erhält, die nach dem Trocknen bei 189° unter Zersetzung schmelzen und auf die Formel $(C_8H_{11}NOHCl)_2PtCl_4$ stimmende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet
C	28.19	28.12 pCt.
H	3.97	3.50 »
Pt	28.38	28.47 »

Das Golddoppelsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in guten Krystallen. Andere Salze wurden nicht näher untersucht.

α-Pipecolylmethylalkin, $C_5H_9(CH_3.CH_2OHCH_3)NH$.

Die Reduction des Picolylmethylalkin durch Natrium und Alkohol giebt hier wesentlich bessere Ausbeute als bei dem Picolylalkin. Doch bleibt sie hinter der theoretischen noch immer zurück. Es entsteht auch hier gleichzeitig eine mit Wasserdampf flüchtige Base, über deren Natur ich noch nicht im Klaren bin.

Die Untersuchung des Pipecolinmethylalkins bot um so grösseres Interesse, als man erwarten durfte, dass dasselbe in seinen Eigenschaften dem von Wertheim entdeckten Conydrin sehr nahe stehen müsste, was sich in der That bestätigte.

Das Pipecolinmethylalkin ist eine krystallisirte Base, die bei 45 bis 47° schmilzt und bei 224—226° siedet (das Conydrin schmilzt bei 120°, siedet bei 226°). Es ist wie das Conydrin in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich, in Benzol scheint es leichter löslich zu sein als das Conydrin.

Die Analysen führten zur Formel $C_8H_{17}NO$ des Conydrins.

	Gefunden	Berechnet
C	67.04	67.14 pCt.
H	12.14	11.89 »
N	9.86	9.78 »

Beide Basen sind secundäre Amine und liefern bei dem Erwärmen ihrer Chlorhydrate mit Natriumnitrit ölige, in Wasser sehr schwer lösliche Nitrosamine. Die wässerigen Lösungen beider Basen reagiren stark alkalisch und beide liefern sehr leicht lösliche Salze.

Das Platindoppelsalz des Pipecolinmethylalkins kann auch nur wie das des Conydrins beim freiwilligen Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallisirt werden, doch sind die Krystalle der synthetischen Base kleiner und anders ausgebildet als die des Conydrins. Auch die Schmelzpunkte sind verschieden, der des Pipecolinmethylalkinplatins liegt bei 149°, der des Conydrinsalzes bei 170—171°. Die Verbrennung des ersteren Salzes ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_8H_{17}NOHCl)_2PtCl_4$
C	27.70	27.64 pCt.
H	5.86	5.18 »

Nach diesen Beobachtungen muss die Möglichkeit einer physikalischen (optischen) Isomerie zwischen beiden Basen zugegeben werden, und ich habe daher, da über die Wirkung von Conydrinlösungen gegen das polarisirte Licht nichts bekannt ist, das Conydrin in dieser Beziehung untersucht und gefunden, dass es, wenn auch schwach, rechtsdrehend ist. Unter der Voraussetzung, dass sein Drehungsvermögen von dem Verdünnungsgrad unabhängig ist, habe ich dasselbe zu 7° bestimmt und zwar auf Grund eines Versuches in etwa 8 procentiger alkoholischer Lösung.

Es ist nun möglich, dass die Verschiedenheiten beider Basen durch die optische Activität des Conydrins bedingt ist und dass durch Activirung der Pipecolinmethylalkins dieses in Rechts- und Links-Conydrin zerfällt. Aber auch eine Structurverschiedenheit beider Basen ist nicht ausgeschlossen.

Immerhin glaube ich behaupten zu sollen, dass auch das Conydrin zu den Alkinen gehört, da es der hier beschriebenen synthetischen Base so nahe steht. Wie sehr dies der Fall ist, zeigt die Thatsache, dass das α-Pipecolylmethylalkin, das man nach der Destillation in Form eines syrupösen Oels erhält, sofort erstarrt, falls man einen Krystallsplitter von Conydrin hineinfallen lässt.

Meiner Ansicht nach würde daher das Conydrin entweder α-Lupetidylalkin, $C_5H_9(CH_2 . CH_2 . CH_2OH)NH$ oder α-Piperidyläthylalkin, $C_5H_9CHOH . CH_2CH_3NH$ sein müssen, wenn nicht die oben ausgesprochene Hypothese einer physikalischen Isomerie sich bestätigen sollte.

Das α-Lupetidylalkin lässt sich aber voraussichtlich nach der hier beschriebenen Methode gewinnen, nämlich durch Vereinigung von α-Picolin mit Aethylenoxyd, wie denn überhaupt eine Ausdehnung dieser Reaction nach den verschiedensten Richtungen versucht werden soll.

So soll auch die Einwirkung von Ketonen und Ketonsäureäthern auf Pyridinbasen studirt werden, ferner auch die Anwendbarkeit dieser Reaction in der Chinolinreihe u. s. w.

Schliesslich ist es mir Bedürfniss, meinen Assistenten Dr. Baurath, Dr. Hensel und Dr. Plath, die mich bei diesen Versuchen eifrigst unterstützt haben, meinen besten Dank auszusprechen.

---

467. A. Ladenburg und Chr. Hundt: Ueber die Darstellung optisch activer Tropasäure und optisch activer Atropine.

[Mitgetheilt von Hrn. A. Ladenburg.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die von mir vor etwa Jahresfrist angekündigten Versuche über die Herstellung optisch activer Atropine sind jetzt wenigstens theilweise, gemeinschaftlich mit stud. Hundt ausgeführt worden, und ich will hier darüber kurz berichten.

Nachdem verschiedene Anläufe, das Atropin selbst durch Verwandlung in Salze oder durch Pilze zu spalten erfolglos geblieben waren, versuchten wir eine Spaltung der Tropasäure. Die Versetzung des Ammoniaksalzes derselben in verdünnter wässeriger Lösung bei Gegenwart anorganischer Nährsalze mit Spuren von Penicillium glaucum erschien Anfangs erfolgreich, doch als nach 6 Wochen der Ver-

auch unterbrochen wurde, war die Tropasäure wie bei Beginn optisch wirkungslos.

Auch der tropasaure Kalk, der nach der Beschreibung, welche Kraut davon gegeben hat, die Möglichkeit einer Spaltung zuliess, ergab vorläufig keinerlei befriedigende Resultate.

Solche wurden erst erhalten, als das tropasaure Chinin näher untersucht wurde. Dasselbe wurde durch Zusatz von einer verdünnten wässerig alkoholischen Chininlösung zu einer heissen wässerigen Lösung von reiner Tropasäure (Schmp. 116—118°) erhalten, und zwar so, dass auf 1 Mol. Chinin 1 Mol. Tropasäure verwendet wurde: das Gemisch reagirte neutral und ward auf dem Wasserbade bis zum Beginn der Krystallisation eingedampft. Beim Erkalten wurde dann eine reichliche Menge mattweisser Krystalle erhalten, während die Mutterlauge bei mässigem Eindampfen selbst in der Kälte nichts abschied, bei sehr starker Concentration aber beim Erkalten ein Oel ausfiel, das nach und nach zu harten, glasglänzenden Krystallen erstarrte. Schon darnach erschien es sehr wahrscheinlich, dass eine Spaltung der Tropasäure erreicht worden war, und sehr bald zeigte es sich, dass das in verdünntem Alkohol wesentlich schwerer lösliche Salz der Rechtstropasäure zugehörte, während das leicht lösliche Salz linkstropasaures Chinin war. Es handelte sich also jetzt nur noch um die Reindarstellung.

Es wurden daher die Salze je bis zum constanten Schmelzpunkte umkrystallisirt, der bei der Rechtsmodification bei 186—187° gefunden wurde, während das linkstropasaure Chinin schliesslich bei 178° schmolz, so dass event. das letztere noch nicht im Zustande chemischer Reinheit erhalten worden ist. Die beiden Salze haben verschiedenes Aussehen: während die Rechtskrystalle mattweiss sind und keine scharfen Flächen haben, bildet das linkstropasaure Chinin glasglänzende, gut ausgebildete Krystalle.

Die aus dem ersteren Salz dargestellte Rechtstropasäure krystallisirt aus Aether beim Verdunsten in harten, glashellen Prismen, aus heissem Wasser beim Erkalten in glashellen Blättern. Sie schmilzt bei 127—128° und zeigte ein Drehungsvermögen von 71.4° nach rechts als Mittel aus Versuchen in verschieden concentrirten Lösungen.

Die Linkstropasäure, die offenbar noch nicht rein erhalten worden ist, zeigte den Schmelzpunkt 123° und eine Linksdrehung von 65.15°.

Diese beiden Tropasäuren wurden nun nach dem von mir gefundenen Verfahren [1]) durch Behandlung mit Tropin und Tropasäure auf dem Wasserbade in Atropine verwandelt. Aus der Rechtstropasäure wurde so eine ölige Base gewonnen, die erst allmählich krystallisirte, aber durch Atropin nicht zum Erstarren zu bringen war. Be-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 206, 274.

hufs Reinigung ward die Base in heissem Alkohol gelöst und in die 5fache Menge Wasser gegossen. So wurden weisse glänzende Nadeln erhalten, deren Schmelzpunkt bei 110—111° liegt. Die Base ist optisch activ und zeigt in alkoholischer Lösung ein Drehungsvermögen von + 10°.

Das Golddoppelsalz derselben fällt ölig aus, krystallisirt aber allmählich zu glanzlosen, tief gelben Krystallen. Das Salz scheint in heissem Wasser schwerer löslich zu sein als Atropingold und schmilzt bei 146—147° (Atropingold bei 134°).

Das Linksatropin wurde als krystallinisches Pulver vom Schmelzpunkt 111° erhalten. Das Drehungsvermögen haben wir noch nicht genau festgestellt. Das Goldsalz bildet glänzende Krystallschuppen, welche dem Hyoscyamingold ähnlich sehen, aber schon bei 146° schmelzen, während der Schmelzpunkt des letzteren bei 159° liegt.

Das hier dargestellte Linksatropin ist daher dem Hyoscyamin ziemlich ähnlich, aber doch noch verschieden davon. Es erklärt sich dies daraus, dass im Hyoscyamin 2 wirksame asymmetrische Kohlenstoffatome vorhanden sind (vergl. Ladenburg, diese Ber. XXI, 3065), während in der hier beschriebenen synthetischen Base nur eines der beiden Kohlenstoffatome wirksam ist. Es wird also zur Synthese des Hyoscyamins nöthig werden, auch das Tropin zu spalten, um dann, von Linkstropin und Linkstropasäure ausgehend, dasselbe darzustellen.

Auch derartige Versuche beabsichtige ich demnächst anzustellen.

---

468. E. Baumann und E. Fromm: Ueber Thioderivate der Ketone.

[II. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Grodzki.)

In einer früheren Abhandlung wurde gezeigt [1]), dass durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aceton bei Gegenwart von Condensationsmitteln als Hauptproduct Trithioaceton $C_9H_{18}S_3$ und in geringerer Menge eine nicht flüchtige gut krystallisirende Verbindung $C_{15}H_{28}S_4$ gebildet wird, welche wir Tetrathiopenton genannt haben.

Unmittelbar nach jener Publikation theilte Hr. Dr. Benno Jaffé dem Einen von uns mit, dass er denselben Gegenstand untersucht und in der Hauptsache dieselben Resultate erhalten habe. Hr. Dr. Jaffé hatte

[1]) Diese Berichte XXII, 1035.

ferner die Freundlichkeit, uns durch Uebersendung seiner Präparate und durch Ueberlassung der von ihm gewonnenen Rohproducte bei der weiteren Verfolgung der schwefelhaltigen Derivate des Acetons in liberalster Weise zu unterstützen, wofür wir demselben um so lebhafteren Dank schulden, als wir selbst durch äussere Umstände an der weiteren Bereitung unseres Untersuchungsmateriales verhindert waren.

Im Folgenden soll über das erste Product der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Aceton und ferner über die Producte der Oxydation des Trithioacetons berichtet werden.

Wir haben schon bei den ersten Versuchen beobachtet, dass das Trithioaceton und das Tetrathiopenton nicht die einzigen Producte der Reaction zwischen Aceton und Schwefelwasserstoff darstellen, sondern dass hierbei noch ein leicht flüchtiger Körper gebildet wird, dessen Isolirung mit grossen Schwierigkeiten verknüpft ist, weil er einerseits leicht veränderlich, andererseits sehr schwer vom Trithioaceton getrennt werden kann. Allein diese Hindernisse liessen sich wohl überwältigen; unsere Versuche in dieser Richtung scheiterten aber an dem Umstande, dass jener Stoff einen fürchterlichen Geruch besitzt, welcher in erstaunlich kurzer Zeit sich verbreitet und ganze Stadttheile verpestet. Obschon wir denselben in reinem Zustande nicht in Händen hatten, können wir doch aus verschiedenen Beobachtungen den Schluss ziehen, dass derselbe nichts anderes als das einfach geschwefelte Aceton C_3H_6S ist, welches, ganz ebenso wie es Marckwald [1]) für den einfachen Thioaldehyd C_2H_4S gezeigt hat, im freien Zustande existiren kann. Dafür, dass die Polymerisation des Thioacetons zu Trithioaceton unter dem Einflusse der Salzsäure allmählich erfolgt, spricht der Umstand, dass der flüchtige, stark riechende Körper in dem frisch bereiteten Reactionsproduct in wesentlich reicherer Menge sich findet, als in solchen Rohproducten, welche nach Beendigung der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs in gut verschlossenen Gefässen eine Zeit lang aufbewahrt wurden.

Die Intensität des Geruches dieser Substanz übertrifft nach unseren Wahrnehmungen Alles, was in dieser Hinsicht von stark riechenden Stoffen bekannt geworden ist. Derselbe macht sich nicht sowohl innerhalb des Laboratoriums als ausserhalb desselben bis auf weite Entfernungen unangenehm bemerkbar. Wer eigene Erfahrungen in dieser Hinsicht gemacht hat, der wird leicht geneigt sein, Stoffe wie das Aethylmercaptan, das Aethylenmercaptan oder leicht flüchtige Sulfide im Vergleich mit dem geschwefelten Aceton als Körper von schwachem Geruch zu bezeichnen. Quantitative Versuche mit der reinen riechenden Substanz würden ohne Zweifel ergeben, dass die

[1]) Diese Berichte XIX, 1830.

durch den Geruch noch wahrnehmbaren Mengen derselben fast unendlich klein sind, jedenfalls noch weit unterhalb derjenigen Werthe liegen, welche E. Fischer und F. Penzoldt[1]) bei ihren interessanten Versuchen über die Empfindlichkeit des Geruchsinns bei Mercaptanen erzielt haben.

Wir müssen uns darauf beschränken, einige unserer Erfahrungen, welche nur ungefähre Schätzungen ermöglichen, anzuführen. Als einmal das frisch bereitete Reactionsproduct von 100 g Aceton concentrirter Salzsäure und Schwefelwasserstoff bei sorgfältiger Kühlung mit Wasserdampf destillirt wurde, verbreitete sich der Geruch in kurzer Zeit bis auf Entfernungen von ¾ Kilometer bis in weit abgelegene Stadttheile. Bewohner der dem Laboratorium benachbarten Strassen beschwerten sich darüber, dass die riechende Substanz bei manchen Personen Ohnmachtsanfälle, Uebelkeit und Erbrechen bewirkt hätte. Als ein anderes Mal eine Quantität von 30 g des schon einmal destillirten Rohproductes im Vacuum destillirt wurden, geriethen die Bewohner der angrenzenden Strassen in dieselbe Aufregung wie im ersterwähnten Falle. Bei beiden Destillationen fand ein merkbarer Verlust an Substanz durch Verflüchtigung nicht statt. Aeusserst geringe Mengen des schwefelhaltigen Körpers genügten also, um Millionen von Kubikmetern Luft zu verpesten. Hierbei verdient bemerkt zu werden, dass der Geruch im Laboratorium nicht belästigender war, als wenn man mit bekannten Sulfiden und Mercaptanen arbeitet. Wir selbst haben an uns keine gesundheitschädlichen Wirkungen desselben beobachtet. Da indessen jedes Experiment mit der fraglichen Substanz einen Sturm von Klagen gegen das Laboratorium entfesselte, haben wir die Versuche, das Thioaceton selbst zu gewinnen, schon vor längerer Zeit aufgegeben[2]). Eine Bestätigung unserer Ansicht, dass der stark riechende Körper das einfache Thioaceton ist, gewannen wir noch auf anderem Wege.

Wir beobachteten das Auftreten desselben Körpers beim Erhitzen des Acetonäthylmercaptols $(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2$. Dieses besitzt im reinen Zustande einen nicht unangenehmen ätherartigen Geruch. Beim Erhitzen auf über 160° bemerkt man sofort die Entwicklung des Geruches der aus Schwefelwasserstoff und Aceton gebildeten flüchtigen Substanz. Das genannte Mercaptol ist nicht ohne Zersetzung flüchtig; die Des-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 239, 131.

[2]) Die schnelle und weite Verbreitung des Geruches unserer Substanz war für uns besonders befremdend auch deshalb, weil bei Arbeiten mit grossen Mengen von Aethylenmercaptan und verschiedenen anderen Mercaptanen, welche in den Jahren 1886 und 1887 im hiesigen Laboratorium und nicht immer mit besonderer Vorsicht ausgeführt worden sind, seitens der Nachbarschaft nie wegen des Geruches geklagt worden ist.

tillation beginnt bei ca. 150°; bei schnellem Erhitzen steigt dann das Thermometer bis 190°, um dann wieder bis 160 und bis 140° zu fallen, je nachdem man mehr oder weniger rasch destillirt. Bei der Destillation in einem Colonnenapparat erhält man eine erste Fraction, welche schon weit unter 100° anfängt zu sieden. Dieselbe ist ein Gemenge von Aethylsulfid, dem geschwefelten Aceton mit anderen schwefelhaltigen Körpern, welches schwer zu trennen ist. Doch gelang der Nachweis des Aethylsulfides [1]) durch Ueberführung desselben in Diäthylsulfon.

Die Zersetzung des Mercaptols beim Erhitzen erfolgt somit nach der Gleichung:

$$\underset{\text{Acetonmercaptol}}{(CH_3)_2C(SC_2H_5)_2} = \underset{\text{Thioketon}}{(CH_3)_2CS} + \underset{\text{Aethylsulfid,}}{(C_2H_5)_2S}$$

Diese Spaltung ist aber auch bei wiederholter Destillation nicht annähernd vollständig, und die Trennung der Zersetzungsproducte, unter welchen auch noch andere Substanzen auftreten, ist mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft.

Das Hauptproduct der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf das Aceton bei Gegenwart von Condensationsmitteln ist, wie früher gezeigt wurde, immer das Trithioaceton, welches durch Destillation mit Wasserdampf von dem gleichzeitig gebildeten Tetrathiopenton getrennt werden kann. Wird bei der Reaction nicht die concentrirteste Salzsäure angewendet, so entsteht das Tetrathiopenton gar nicht oder nur in Spuren. Zur Erzielung von Ausbeuten an letztgenannter Substanz ist es erforderlich, mit dem Schwefelwasserstoff noch gasförmige Salzsäure in das Gemisch von Aceton und Salzsäure einzuleiten.

Bei der Untersuchung des flüchtigen Theiles des Reactionsproductes haben wir unser Augenmerk besonders darauf gerichtet, ob ein dem Trithioaceton isomerer Körper in demselben enthalten sei, und ob neben dem geschwefelten Aceton auch eine sauerstoffhaltige Schwefelverbindung, wie bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd, gebildet wird.

Letzteres ist nicht der Fall; es findet unter den angegebenen Bedingungen ein völliger Ersatz des Ketonsauerstoffs durch Schwefel statt. Die nach möglichster Abtrennung des Trithioacetons übrig bleibenden Oele liefern bei der Analyse fast genau den Schwefelgehalt des ersteren. Schwieriger zu beantworten ist die Frage, ob neben dem bei 24° schmelzenden Trithioaceton noch ein anderes niedriger schmelzendes Trithioaceton in den von ersterem getrennten Flüssigkeiten enthalten sei.

---

[1]) Das zur Darstellung des Mercaptols verwendete Mercaptan war frei von Aethylsulfid.

Dafür, dass dieses nicht der Fall ist, spricht zunächst der Umstand, dass die Ausbeuten an Trithioaceton um so bedeutender sind, je reiner das angewandte Aceton war, und ferner die Beobachtung, dass ganz geringe Beimengungen von Dithioaceton oder von Verunreinigungen anderer Art die Krystallisationsfähigkeit des Trithioacetons ganz aufheben.

Als einziger Unterschied des krystallisirten Trithioacetons von dem flüssig gebliebenen Oel wurde die leichter erfolgende Abspaltung von Schwefel aus dem letzteren beobachtet, wenn man weingeistige Lösungen beider Producte mit Bleiacetat oder Quecksilberchlorid versetzt. Dieselbe Eigenschaft zeigt das Dithioaceton. Durch dieses Verhalten wird der Schluss nahe gelegt, dass ausser dem Trithioaceton und dem Thioaceton, in geringer Menge auch das Dithioaceton bei der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Aceton unter den angegebenen Bedingungen gebildet wird, und dass das nach dem Auskrystallisiren des Trithioacetons übrig bleibende Oel nichts anderes als eben dieser Körper sei, welcher durch beigemengtes Dithioaceton an der Krystallisation verhindert wird.

Für die Richtigkeit dieses Schlusses spricht das gleichartige Verhalten des Oeles und des krystallisirten Trithioacetons bei der Oxydation, wobei die gleichen Producte gebildet werden, noch mehr aber der Umstand, dass man durch fractionirte Destillation des Oeles mit Wasserdampf aus demselben immer wieder Quantitäten des krystallisirten Körpers gewinnen kann.

Aus allen diesen und unseren früheren Beobachtungen geht mit einiger Sicherheit hervor, dass bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aceton immer nur ein und dasselbe Trithioaceton gebildet wird. Dieses Ergebniss bedurfte im vorliegenden Falle eines sorgfältigen experimentellen Beweises, obwohl dasselbe mit der Theorie durchaus im Einklange steht, weil dieser Nachweis für die Untersuchung der bis jetzt unaufgeklärten Isomerieverhältnisse bei den geschwefelten Aldehyden von besonderer Bedeutung ist. Wir werden in einer folgenden Mittheilung zeigen, dass bei den Bedingungen, unter welchen wir das Trithioaceton darstellten, aus Acetaldehyd und Benzaldehyd immer 2 Trithioaldehyde gebildet werden.

Oxydation des Trithioacetons.

Concentrirte Salpetersäure wirkt mit explosionsartiger Heftigkeit auf das Trithioaceton ein, wobei eine völlige Zersetzung des letzteren unter Bildung von Schwefelsäure statt hat.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure entstehen leicht mehrere Sulfone, welche

gut krystallisiren. Bei langsamer Einwirkung des Oxydationsmittels erhält man als Endproduct farblose Krystalle, welche in Wasser und den meisten Lösungsmitteln sehr schwer sich lösen, und das allgemeine Verhalten eines Sulfons zeigen. Die Zusammensetzung dieses Productes, welches wir in unserer früheren Mittheilung erwähnten, entspricht der Formel $C_9H_{18}S_3O_5$ und stellte sich als das Analogon eines Oxydationsproductes eines polymeren Thioaldehydes, $C_6H_{12}S_3O_5$, dar, welches Guareschi [1]) beschrieben hat.

Trotz dieser Analogie haben wir schon früher Zweifel daran, dass in jenem Oxydationsproducte ein einheitlicher Körper vorliege, ausgesprochen [2]).

Bei Fortsetzung unserer Versuche gelang es in der That jenes Oxydationsproduct in zwei Substanzen $C_9H_{18}S_3O_6$ und $C_9H_{18}S_3O_4$ zu zerlegen. Hierzu war es erforderlich eine grössere Menge des ersten Productes 10—12 mal aus heissem Weingeist umzukrystallisiren.

Das Triacetontrisulfon, $C_9H_{18}S_3O_6$, fand sich in den schwerer löslichen Theilen des Gemenges und wurde schliesslich durch Umkrystallisiren aus Eisessig völlig gereinigt. Es bildet feine Nadeln, welche bei 302° (unc.) schmelzen und leicht sublimiren.

Der in Alkohol leichter lösliche Theil lieferte eine bei 208° schmelzende Substanz von der Zusammensetzung $C_9H_{18}S_3O_4$, welche sehr wahrscheinlich als das Disulfon des Trithioacetons anzusehen ist.

Hr. Dr. Jaffé hat, wie wir einer brieflichen Mittheilung desselben verdanken, das Acetontrisulfon direct als Endproduct bei der Oxydation des Trithioacetons erhalten und diesen Körper, von welchem er uns ein schönes Präparat freundlichst überliess, vor uns in reinem Zustand in Händen gehabt; der Schmelzpunkt desselben lag gleichfalls bei 302°.

Die Analysen der von Jaffé und von uns dargestellten Präparate ergaben Werthe, welche für die Formel $C_3H_6SO_2$ gut stimmen; dass letztere zu verdreifachen ist, geht aus dem früher Mitgetheilten hervor.

Analysen:

I. 0.1931 g Substanz gaben 0.2418 g Kohlensäure = 34.12 pCt. Kohlenstoff und 0.1018 g Wasser = 5.85 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1948 g Substanz gaben 0.2422 g Kohlensäure = 33.91 pCt. Kohlenstoff und 0.1068 g Wasser = 6.091 pCt. Wasserstoff.

III. 0.2379 g Jaffé's Präparat gaben 0.2963 g Kohlensäure = 33.96 pCt. Kohlenstoff und 0.1245 g Wasser = 5.81 pCt. Wasserstoff.

IV. 0.113 g Substanz gaben 0.249 g Baryumsulfat = 30.26 pCt. Schwefel.

---

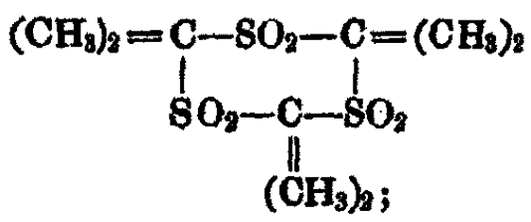
[1]) Ann. Chem. Pharm. 222, 306.

[2]) Diese Berichte XXII, 1042.

	Ber. für $C_3H_6SO_2$		Gefunden Jaffé's Präp. I.	II.	III.	IV.	
C_3	36	33.96	34.12	33.91	33.96	—	pCt.
H_6	6	5.66	5.85	6.09	5.81	—	»
S	32	30.19	—	—	—	30.26	»
O_2	32	30.19	—	—	—	—	»
	106	100.00					

Man erhält das Triacetontrisulfon leicht in erheblicher Menge, wenn man krystallisirtes Trithioaceton, oder das Oel, aus welchem letzteres abgeschieden wird, ohne weitere Reinigung mit Permanganat unter Zusatz von Schwefelsäure schnell und unter Erwärmen oxydirt.

Das Acetontrisulfon wird von Säuren und Alkalien nicht verändert, durch concentrirte Säuren wird es gelöst und aus dieser Lösung durch Wasser unverändert gefällt. Rauchende Salpetersäure ist auch beim Kochen ohne alle Einwirkung. In kaltem Wasser ist es unlöslich; siedendes Wasser löst nur Spuren desselben auf. In heissem Weingeist, in Aether, Chloroform und Benzol ist es sehr schwer löslich. Am besten lässt es sich aus siedendem Eisessig umkrystallisiren; beim Erkalten krystallisirt es auch aus diesem Lösungsmittel fast völlig wieder aus, so dass eine Raoult'sche Moleculargewichtsbestimmung nicht ausgeführt werden konnte. Nach seiner Bildung kommt dem Sulfon folgende Constitution zu:



es ist isomer mit dem von Autenrieth[1]) aus dem Dithioaceton dargestellten Disulfonaceton, $(CH_3)_2C<^{SO_2}_{SO_2}>C(CH_3)_2$, mit welchem es die grösste Aehnlichkeit besitzt.

Neben dem Endproducte der Oxydation des Trithioacetons, dem Acetontrisulfon, entstehen immer mehrere sauerstoffärmere Producte, welche gleichfalls das allgemeine Verhalten der Sulfone zeigen, deren völlige Trennung von einander aber mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist. Wir haben bisher nur einen dieser Körper im reinen Zustande gewonnen, welcher zuerst aus dem oben erwähnten Gemenge abgeschieden wurde. Er bildet sich besonders reichlich bei langsamer Oxydation des Trithioacetons und sammelt sich beim Umkrystallisiren des Oxydationsproductes aus Alkohol in den wein-

[1]) Diese Berichte XX, 375.

geistigen Mutterlaugen an, aus welchen er beim Verdunsten in langen feinen Nadeln krystallisirt. Seine Zusammensetzung ist $C_9H_{18}S_3O_4$.

Analysen:

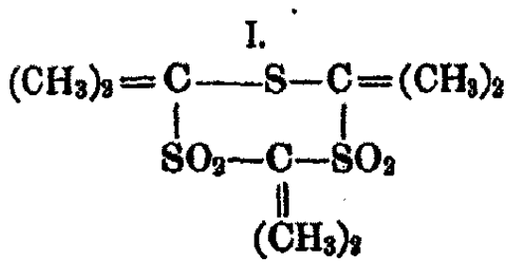
I. 0.1859 g Substanz gaben 0.2581 g Kohlensäure = 37.86 pCt. Kohlenstoff und 0.1040 g Wasser = 6.22 pCt. Wasserstoff.

II. 0.115 g Substanz gaben 0.2780 g Baryumsulfat = 33.22 pCt. Schwefel.

	Ber. für $C_9H_{18}S_3O_4$		Gefunden I.	II.	
C_9	108	37.76	37.86	—	pCt.
H_{18}	18	6.29	6.22	—	»
S_3	96	33.56	—	33.22	»
O_4	64	22.39	—	—	»
	286	100.00			

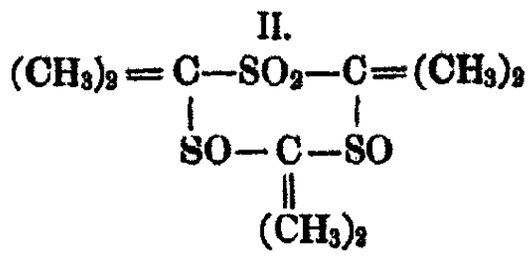
Dieses Oxydationsproduct schmilzt bei 208°. Beimengungen von Trisulfonaceton erhöhen den Schmelzpunkt und vermindern die Löslichkeit desselben in Alkohol. In Wasser ist es ebenso unlöslich als das Trisulfon, in Alkohol, Aether, Chloroform löst es sich merklich leichter als letzteres. Für diesen Körper können folgende Constitutionsformeln in Betracht kommen:

I.



und

II.



Derselbe zeigt gegen Brom und gegen starke Salpetersäure ein Verhalten, welches mit der ersten der beiden Formeln im Einklange steht. Er löst sich in Brom auf, bei gelindem Erwärmen entsteht eine unbeständige Bromverbindung, welche unter Entwicklung von Strömen von Bromwasserstoff sich leicht zersetzt und beim Zusammenbringen mit Wasser Schwefelsäure liefert. Ein gleiches Verhalten ist von vielen Sulfiden bekannt. Rauchende Salpetersäure wirkt auf denselben bei gelindem Erwärmen oxydirend ein, unter Bildung reichlicher Mengen von Schwefelsäure, wie es früher beim Trithioaceton selbst, wo die Reaction sehr stürmisch verläuft, angegeben wurde. Dieses zweite Oxydationsproduct ist daher nach Formel I als das Disulfon des Trithioacetons anzusehen. Diese Formel findet eine fernere Begründung in dem Umstande, dass das Oxydationsproduct, dessen Zusammensetzung der Formel $C_9H_{18}S_3O_5$ entsprach, als ein Gemenge der Körper $C_9H_{18}S_3O_4$ und $C_9H_{18}S_3O_6$ erkannt worden ist.

Freiburg i/B., Universitätslaboratorium.

469. E. Baumann und E. Fromm: Ueber Thioaldehyde.

[I. Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Grodzki.)

Die bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aceton bei Gegenwart von Salzsäure gemachten Beobachtungen veranlassten uns, unter gleichen Bedingungen das Verhalten einiger Aldehyde gegen Schwefelwasserstoff zu untersuchen. Dabei zeigte sich, dass stets mindestens zwei verschiedene Modificationen der polymeren geschwefelten Aldehyde gebildet werden. Aus dem Acetaldehyd entstehen je nach der Concentration der Salzsäure in wechselnden Mengen die beiden von Klinger[1]) entdeckten polymeren Thioaldehyde, der bei 101° schmelzende α-Trithioaldehyd und der β-Trithioaldehyd vom Schmp. 125—126°. Beide Substanzen lassen sich auf diesem Wege bequem in beträchtlichen Mengen erhalten.

Aus dem Bittermandelöl werden durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Salzsäure oder von Chlorzink gleichfalls 2 isomere Verbindungen gebildet, der β-Thiobenzaldehyd Klinger's[2]) (Schmp. 225—226°) und eine neue Modification dieses Körpers, welche als dritte zu den beiden schon bekannten Thiobenzaldehyden hinzutritt.

Die Trithioacetaldehyde lassen sich durch Permanganat leicht oxydiren. Das Endproduct dieser Oxydation ist immer das Trisulfon von der Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3O_6$. Dieser Körper besitzt ausgeprägt saure Eigenschaften. Er ist in Wasser und in wässerigen Säuren so gut wie unlöslich, löst sich aber schon in der Kälte in verdünnten Alkalien auf, ebenso beim Erwärmen in Ammoniak und in Alkalicarbonaten.

Die 3 Aldehydwasserstoffatome dieses Trisulfons können sehr leicht durch Alkyle ersetzt werden: beispielsweise erhält man aus dem Aldehydtrisulfon durch Einwirkung von Jodmethyl in alkalischer Lösung das Triacetontrisulfon:

$$\underset{\text{Trialdehydtrisulfon}}{C_6H_{12}S_3O_6} + 3(CH_3J) + 3NaOH = \underset{\text{Triacetontrisulfon.}}{C_9H_{18}S_3O_6} + 3NaJ + 3H_2O$$

β-Trithioaldehyd.

Versetzt man den käuflichen Aldehyd mit dem 3fachen Volumen Alkohol, welches zuvor mit Salzsäuregas gesättigt war, und leitet Schwefelwasserstoff ein, so wird dieser vollständig aufgenommen. Schon nach kurzer Zeit scheiden sich Krystalle ab, welche sich bald so vermehren, dass die Flüssigkeit zu einem dicken Brei erstarrt.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1035; diese Berichte XI, 1023.

[2]) Diese Berichte X, 1877.

Das mit Wasser gewaschene Reactionsproduct ist in warmem Weingeist leicht löslich; beim Erkalten der Lösung krystallisiren lange Nadeln, welche zwischen 115 und 125° schmelzen. Durch ein- bis zweimal wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist erhält man diese Substanz mit dem constanten Schmelzpunkt von 125—126° und allen Eigenschaften des β-Trithioaldehyds von Klinger[1]).

Bei der zweiten oder dritten Krystallisation der weingeistigen Mutterlauge beobachtet man, dass neben den zolllangen biegsamen Nadeln des β-Trithioaldehyds, oft auf diesen sitzend, kurze durchsichtige Prismen einer zweiten Substanz in geringerer Menge abgeschieden werden, welche man mechanisch von ersterem trennen kann.

Durch Umkrystallisiren der Nadeln erhält man weitere Ausbeuten an reinem β-Trithioaldehyd. Die zweite Art von Krystallen liefert bei weiterer Reinigung insbesondere durch Umkrystallisiren aus Aceton eine kleine Menge des bei 101—102° schmelzenden α-Trithioaldehyds. Die Ausbeute an letzterem beträgt aber immer nur wenige Procente von der an der β-Modification erhaltenen Menge. Aus den Mutterlaugen gewinnt man noch weitere Krystallisationen, meist lange Nadeln, ähnlich dem β-Trithioaldehyd, deren Schmelzpunkt aber unter 100° liegt, meist zwischen 85 und 95°. Die Analysen dieser Substanzen ergeben für die Formel $(C_2H_4S)x$ scharf stimmende Werthe; durch Umkrystallisiren aus Weingeist wird der Schmelzpunkt nur wenig geändert. Einzelne der aus den Mutterlaugen gewonnenen Präparate begannen schon bei 76° zu schmelzen, wodurch der Gedanke nahe gelegt wurde, dass in diesen Mutterlaugen die von Marckwald neuerdings entdeckte γ-Modification des Trithioaldehydes enthalten sei, welche bei 76° schmilzt[2]) und sonst den beiden schon länger bekannten Trithioaldehyden sehr ähnlich ist. Es gelang indessen nie, den Thioaldehyd Marckwald's aus jenen Mutterlaugen abzuscheiden, so dass bis jetzt nur die Bildung der von Klinger entdeckten Modificationen des Trithioaldehyds bei der geschilderten Reaction vollkommen feststeht.

Die Producte der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf den Aldehyd bleiben dieselben, wenn man statt alkoholischer Salzsäure die concentrirte wässrige Säure verwendet, nur scheint die Ausbeute an β-Trithioaldehyd etwas geringer zu sein als bei dem ersteren Verfahren.

Hauptproduct dieser Reaction ist immer der β-Trithioaldehyd. Klinger hat diesen Körper, dessen Dampfdichte er entsprechend der Formel $C_6H_{12}S_3$ fand, aus dem bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine wässrige Lösung von Aldehyd gebildeten Oel

---

[1]) l. c.

[2]) Diese Berichte XIX, 1828.

dargestellt. Letzteres wird durch concentrirte Schwefelsäure oder durch Acetylchlorid in die β-Modification umgewandelt. Durch dieselben Reagentien wird der α-Trithioaldehyd, wie Klinger[1]) gezeigt hat, in gleicher Weise umgewandelt. Marckwald[2]) erhielt denselben Körper aus dem von ihm entdeckten γ-Trithioaldehyd bei Einwirkung von Jodäthyl und aus einfachem Thioaldehyd durch concentrirte Schwefelsäure.

α-Trithioaldehyd.

Dieser Körper entsteht als das Hauptproduct der Einwirkung des Schwefelwasserstoffes auf Aldehyd, wenn man diesen in eine Mischung gleicher Theile von käuflichem Aldehyd, Wasser und starker Salzsäure einleitet. Dabei scheiden sich zunächst ölige Producte ab, erst gegen das Ende der Reaction bilden sich reichlich Krystalle, durch welche das zuerst gebildete Oel bald auch zum Erstarren gebracht wird. Es ist zweckmässig, das Reactionsproduct erst nach etwa 24 Stunden abzufiltriren.

Aus den abgeschiedenen Krystallmassen kann man durch Umkrystallisiren aus Alkohol nur schwer ein reines Product gewinnen. Dieses erhält man sehr leicht, wenn man das Rohproduct aus Aceton krystallisirt. In der Regel zeigen schon die ersten Krystallisationen den richtigen Schmelzpunkt von 101°, der bei weiteren Reinigungsversuchen constant bleibt.

Der α-Trithioaldehyd wird aus der Acetonlösung in prächtig ausgebildeten, zolllangen, durchsichtigen Säulen erhalten. Hat man zwei bis drei Krystallisationen des α-Trithioaldehyds abgenommen, so liefern die Mutterlaugen weitere Abscheidungen, in welchen man ganz ebenso wie früher beim β-Trithioaldehyd zweierlei Krystalle, lange Nadeln und kurze dicke Prismen unterscheidet. Durch wiederholte Krystallisation dieses Gemenges aus Alkohol gewinnt man eine kleine Menge des β-Trithioaldehyds (Schmp. 125—126°), welcher hier als Nebenproduct der Reaction auftritt. Die übrigen in Alkohol leichter löslichen Krystallisationen aus der Mutterlauge stellen Gemenge dar, welche nicht völlig von einander getrennt werden können; sie zeigen alle Schmelzpunkte zwischen 80 und 100°. Auch hier ist vielleicht der Marckwald'sche γ-Trithioaldehyd in kleiner Menge vorhanden. Wahrscheinlicher ist aber die Annahme, dass hier, wie in dem früher beschriebenen Falle (s. oben bei β-Trithioaldehyd), Verunreinigungen, welche durch Krystallisation nicht getrennt werden können, den Schmelzpunkt des α- bezw. des β-Trithioaldehyds erniedrigt haben.

---

[1]) l. c.

[2]) l. c. und diese Berichte XX, 2817.

Je nach der Concentration der Salzsäure entsteht somit bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Aldehyd vorwiegend der eine oder der andere der beiden Klinger'schen Trithioaldehyde, stets aber finden sich beide neben einander in dem Reactionsproducte.

Klinger erhielt den α-Trithioaldehyd bei Behandlung sehr saurer wässriger Lösungen von Aldehyd mit Schwefelwasserstoff neben niedriger schmelzenden Producten und fand Schwierigkeiten bei der Reinigung desselben durch Umkrystallisiren aus Alkohol. Denselben Körper erhielt Klinger viel leichter, als er das bei erschöpfender Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf wässrigen Aldehyd gebildete Oel mit einigen Tropfen Aldehyd versetzte.

Der Vortheil, welchen die oben geschilderte Bereitung des α-Trithioaldehyds vor den schon bekannten Methoden der Gewinnung dieses Körpers darbietet, besteht also lediglich in der Verwerthung des Acetons bei der Krystallisation, welches hierbei vortreffliche Dienste leistet.

Thiobenzaldehyde, $(C_7H_6S)x$.

Man kennt bis jetzt zwei Körper von obiger Zusammensetzung, welche Polymere des Thiobenzaldehyds darstellen:

1. Den α-Thiobenzaldehyd, welcher beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine alkoholische Lösung von Benzaldehyd gebildet wird; er stellt ein weisses Pulver dar, welches nach Klinger[1]) bei 83—85° erweicht, in Benzol und Chloroform leicht, schwer in Alkohol sich löst.

2. Den β-Thiobenzaldehyd, Krystalle vom Schmp. 225—226°, welche in Benzol schwer löslich sind und mit Krystallbenzol aus der heiss gesättigten Lösung sich abscheiden. Klinger[2]) erhielt diesen Körper aus der ersteren Modification durch eine Umwandlung, welche Jod oder Jodäthyl bewirken.

Eine früher als 3. Modification des Thiobenzaldehyds angesprochene Substanz, welche aus Benzalchlorid und Kaliumsulfhydrat erhalten worden ist[3]), hat Klinger[4]) als identisch mit Benzyldisulfid erkannt; letzteres krystallisirt aus Alkohol in Blättchen, welche bei 69—70° schmelzen.

Wir haben bei den im Folgenden zu beschreibenden Versuchen einen neuen Thiobenzaldehyd erhalten, den wir als γ-Modification bezeichnen.

---

[1]) Diese Berichte IX, 1895.
[2]) Diese Berichte X, 1877.
[3]) Fleischer, Ann. Chem. Pharm. **140**, 234.
[4]) Diese Berichte XV, 862.

β-Thiobenzaldehyd.

Leitet man Schwefelwasserstoff in eine Mischung von Benzaldehyd und alkoholischer Salzsäure [1]), so erstarrt die Flüssigkeit bald zu einem Krystallbrei, welcher ein Gemenge von β- und γ-Thiobenzaldehyd darstellt. Zur Trennung beider wird die abgesaugte Krystallmasse mit Benzol ausgekocht, bis fast alles gelöst ist.

Beim Erkalten der Benzollösungen krystallisirt der β-Thiobenzaldehyd mit Krystallbenzol aus, während der γ-Thiobenzaldehyd ganz in Lösung bleibt.

Der β-Thiobenzaldehyd verliert das Benzol bei 130—140° völlig. Klinger hat diesem Körper die Zusammensetzung $C_7H_6S + C_6H_6$ zugeschrieben, in Wirklichkeit besitzt er die Formel $3(C_7H_6S) + C_6H_6$, was aus folgenden Belegen hervorgeht:

0.337 g der frisch bereiteten, über Schwefelsäure getrockneten Krystalle verloren bei 140° 0.0575 g = 17.06 pCt.

Ber. für $3(C_7H_6S) + C_6H_6$		Gefunden
Verlust	17.56	17.06 pCt.

Ein kleiner Theil des Benzols entweicht aus den Krystallen schon beim Aufbewahren bei gewöhnlicher Temperatur, wobei dieselben ein verwittertes Ansehen bekommen. Beispielsweise verloren 1.4375 g eines mehrere Monate alten Präparates bei 140° 0.226 g = 15.82 pCt. (statt 17.56).

Die bei 140° getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

I. 0.1534 g Substanz gaben 0.3853 g Kohlensäure = 68.5 pCt. Kohlenstoff und 0.0705 g Wasser = 5.1 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1305 g Substanz gaben 0.289 g Baryumsulfat = 26.20 pCt. Schwefel.

	Ber. für C_7H_6S		Gefunden I.	Gefunden II.	
C_7	84	68.85	68.5	—	pCt.
H_6	6	4.92	5.1	—	»
S	32	26.23	—	26.20	»
	122	100.00			

Der Körper schmilzt, wie Klinger für den β-Thiobenzaldehyd angiebt, bei 225°, und stimmt mit letzterem in der geringen Löslichkeit in Alkohol, Benzol und Chloroform überein.

10 g Bittermandelöl lieferten 5.7 g des reinen β-Thiobenzaldehyds.

---

[1]) Statt der Salzsäure kann man auch Chlorzink anwenden.

γ-Thiobenzaldehyd.

Verdunstet man die Benzollösung, aus welchen der β-Thiobenzaldehyd auskrystallisirt ist, und behandelt den Rückstand mit Benzol in der Kälte, so bleibt noch etwas β-Thiobenzaldehyd ungelöst.

Beim Verdunsten der Benzollösung krystallisirt der γ-Thiobenzaldehyd in kleinen, spitzen Nadeln aus. Derselbe unterscheidet sich von der β-Modification, dadurch, dass er in Benzol und in Chloroform viel leichter löslich ist als letztere. In Alkohol und in Aether ist er schwer löslich wie der β-Thiobenzaldehyd. Aus der gesättigten Lösung in Benzol wird er durch Alkohol in Krystallen gefällt.

Die Krystalle schmelzen bei 166—167° und zersetzen sich bei höherer Temperatur. Aus Benzol krystallisirt er benzolfrei. Die Analyse ergab die von der Formel (C_7H_6S) erforderten Werthe:

I. 0.1822 g Substanz gaben 0.4565 g Kohlensäure = 68.33 pCt. Kohlenstoff und 0.0826 g Wasser = 5.04 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1034 g Substanz gaben 0.1994 g Baryumsulfat = 26.48 pCt. Schwefel.

	Ber. für C_7H_6SO		Gefunden I.	II.	
C_7	84	68.85	68.33	—	pCt.
H_6	6	4.92	5.04	—	»
S	32	26.23	—	26.48	»
		100.00			

Wird die Lösung des γ-Thiobenzaldehyds in Benzol mit Jod versetzt, so erstarrt sie nach einiger Zeit zu einem Krystallbrei von β-Thiobenzaldehyd. In dieser Beziehung verhält sich somit die neue Modification ganz so wie der α-Thiobenzaldehyd [1]).

10 g Bittermandelöl lieferten 2 bis 2.5 g γ-Thiobenzaldehyd.

Man kennt nunmehr 3 Thiobenzaldehyde, von welchen 2 leicht in die 3., die beständigste Form, d. i. den β-Thiobenzaldehyd, übergeführt werden können.

Die Moleculargewichte der Thiobenzaldehyde sind noch nicht bestimmt. Nach ihrer Bildung entsprechen sie aber durchaus den 3 Trithioacetaldehyden. Bei einer Vergleichung dieser beiden Reihen von Thioaldehyden fällt sofort in die Augen, dass zwischen dem β-Thiobenzaldehyd hinsichtlich der Art seiner Bildung und seiner Beständigkeit eine völlige Analogie mit dem β-Trithioacetaldehyd besteht.

Der neue γ-Thiobenzaldehyd entspricht nach manchen seiner Eigenschaften und seiner Bildung dem α-Trithioacetaldehyd. Er entsteht wie dieser neben der β-Verbindung, und kann wie der Trithioacetaldehyd in die entsprechende β-Verbindung umgewandelt werden.

Der α-Thiobenzaldehyd bildet sich wie der γ-Trithioaldehyd Markwald's, wenn Säuren oder Condensationsmittel nicht zugegen

---

[1]) Klinger, diese Berichte X, 1877

sind; er kann wie der γ-Trithioaldehyd in die entsprechende β-Modification übergeführt werden. Der am längsten bekannte α-Thiobenzaldehyd ist am wenigsten durch scharf ausgeprägte Eigenschaften als eine einheitliche, reine Substanz gekennzeichnet. Die Möglichkeit ist noch nicht ausgeschlossen, dass in diesem Körper ein Gememenge des γ-Thiobenzaldehyds mit einer anderen Substanz vorliegt. Wir werden diese Frage in einer folgenden Abhandlung näher beleuchten, ebenso wie die Beziehungen der 3 Trithioaldehyde zu einander [1]).

In der vorliegenden Mittheilung sind diese Verhältnisse absichtlich noch unberührt geblieben.

Oxydation der Trithioacetaldehyde.

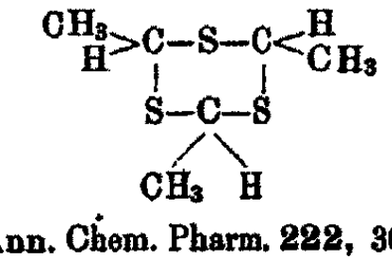
Guareschi [2]) hat zuerst Oxydationsproducte eines polymeren Thioacetaldehyds gewonnen, indem er diesen mit Kaliumpermanganat oder mit Zinkpermanganat behandelte. Dabei wurden krystallisirte Verbindungen erhalten, welchen Guareschi die Formeln: $C_6H_{12}S_3O_3$, $C_6H_{12}S_3O_4$ und $C_6H_{12}S_3O_5$ zuschrieb.

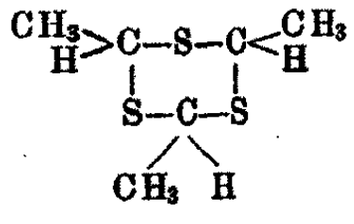
Durch die bei der Oxydation des Trithioacetons von uns gemachten Erfahrungen wurde die Vermuthung nahe gelegt, dass das sauerstoffreichste Product Guareschi's ein Gemenge eines Trisulfons, $C_6H_{12}S_3O_6$, mit einem sauerstoffärmeren Körper sei. Da ausserdem Guareschi's Versuche nicht mit einem reinen Trithioaldehyd, sondern einem Präparate, welches bei 45—46° schmolz, angestellt worden sind, so war schon aus diesem Grunde eine Wiederholung dieser Versuche mit reinen Trithioaldehyden geboten.

Wir haben bis jetzt in dieser Richtung nur die beiden Trithioaldehyde Klinger's [3]) untersucht. Beide Körper geben als Endproducte der Oxydation ein Trisulfon von der Zusammensetzung $C_6H_{12}S_3O_6$ neben sauerstoffärmeren Producten. Die Vergleichung der Oxydations-

---

[1]) Diese Beziehungen erscheinen vorläufig sehr complicirt und können mit der Theorie nicht in Einklang gebracht werden. Denn es ist leicht ersichtlich, dass nur 2 stereometrisch isomere Trithioaldehyde existiren können, welche durch die ungleiche, räumliche Anordnung je einer Methylgruppe und eines Wasserstoffatoms sich von einander unterscheiden, wie es die beiden folgenden Formeln zum Ausdruck bringen:





[2]) Ann. Chem. Pharm. 222, 301.

[3]) Wir fanden es zweckmässig, die Trithioaldehyde in dem 20fachen Gewicht von Benzol zu lösen, wodurch eine bessere Berührung derselben beim Schütteln mit der angesäuerten Permanganatlösung ermöglicht wird.

producte beider Trithioaldehyde hat bis jetzt nirgends scharfe Unterschiede derselben erkennen lassen; insbesondere gilt dies für die sauerstoffreichsten Producte. Das aus dem α-Trithioaldehyd gewonnene Trisulfon unterscheidet sich in Nichts von dem aus dem β-Trithioaldehyd gebildeten Körper gleicher Zusammensetzung. Auch ein von Hrn. Dr. B. Jaffé uns überlassenes Oxydationsproduct, welches aus einem unter 100° schmelzenden Trithioaldehyd dargestellt worden war, erwies sich als durchaus mit dem von uns aus α- und β-Trithioaldehyd gewonnenen Trisulfon übereinstimmend. Somit scheint es, als ob durch die Verwandlung des Sulfides in das Sulfon die bei den Sulfiden in den Trithioaldehyden zu Tage tretenden Isomerieverhältnisse verschwinden. Dieser Vorgang wäre nicht ohne Analogie; es sei daran erinnert, dass, wie Autenrieth gefunden hat, 2 β-Thiophenyl- und 2 β-Thioaethyl-Crotonsäuren [1]) existiren, während, wie Friedrich [2]) zeigte, nur eine β-Aethoxylcrotonsäure erhalten werden kann. Da die angeregte Frage von einer principiellen Bedeutung für die Isomerieverhältnisse der Thioaldehyde ist, haben wir eine sichere Entscheidung derselben noch auf anderem Wege zu erlangen versucht, worüber später berichtet werden soll.

Das Trialdehydtrisulfon stellt feine Nadeln dar, welche beim Erhitzen leicht sublimiren. Dasselbe bleibt im Schmelzröhrchen bei 300° unverändert, bei 340° erweicht es unter Gelbfärbung und sublimirt bei weiterem Erhitzen völlig, ohne vorher zu schmelzen. Erhitzt man eine nicht zu kleine Probe der Substanz in einem Röhrchen rasch über der Flamme, so sublimirt der grössere Theil derselben in wolligen Flocken, eine kleine Menge des Körpers schmilzt dabei unter Zersetzung und Gelbfärbung.

Das Trialdehydtrisulfon ist in Wasser und in verdünnten Säuren fast unlöslich, in Weingeist, Aether, Chloroform, Benzol löst es sich sehr schwer, etwas leichter in heissem Alkohol und noch leichter in Eisessig beim Erwärmen. Concentrirte Schwefelsäure oder Salpetersäure lösen das Trisulfon leicht auf, Wasserzusatz fällt es unverändert wieder aus.

In Alkalien wird es sehr leicht schon in der Kälte [3]) gelöst; alle Säuren, schon Kohlensäure, fällen es wieder aus. In Ammoniak und in kohlensauren Alkalien löst es sich beim Erwärmen und krystallisirt beim Erkalten wieder aus.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1532.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 219, 363.

[3]) Diese Eigenschaft lässt sich vortheilhaft bei der Darstellung des Trisulfons verwenden, indem man dasselbe dem bei der Oxydation abgeschiedenen Braunstein durch Digeriren mit verdünnter Natronlauge entzieht, und das alkalische Filtrat ansäuert; das so erhaltene Product bedarf kaum noch weiterer Reinigung.

Die Analysen der aus β- und α-Trithioaldehyd gewonnenen Präparate ergaben folgende Werthe:

1. Trisulfon aus β-Trithioaldehyd:

I. 0.182 g Substanz gaben 0.1714 g Kohlensäure = 25.70 pCt. Kohlenstoff und 0.0735 g Wasser = 4.56 pCt. Wasserstoff.

II. 0.1773 g Substanz gaben 0.1705 g Kohlensäure = 26.22 pCt. Kohlenstoff und 0.720 g Wasser = 4.50 pCt. Wasserstoff.

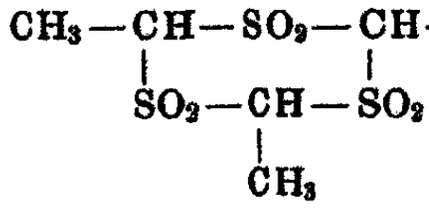
III. 0.1275 g Substanz gaben 0.325 g Baryumsulfat = 34.97 pCt. Schwefel.

2. Trisulfon aus α-Trithioaldehyd.

IV. 0.2083 g Substanz gaben 0.2018 g Kohlensäure = 26.42 pCt. Kohlenstoff und 0.0826 g Wasser = 4.14 g Wasserstoff.

	Ber. für $C_6H_{12}S_3O_6$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C_6	72	26.09	25.70	26.22	—	26.42	pCt.
H_{12}	12	4.35	4.56	4.50	—	4.41	»
S_3	96	34.78	—	—	34.97	—	»
O_6	96	34.78	—	—	—	—	»
	276	100.00					

Dem aus einem Trithioaldehyd gebildeten Sulfon kommt die Formel:



zu. Aus derselben ist ersichtlich, dass 3 Wasserstoffatome in dem Trisulfon saure Eigenschaften besitzen müssen, ganz ähnlich wie dieses früher bei den Disulfonen von der Zusammensetzung: $CH_2(SO_2R)_2$ und $\acute{R}CH(SO_2R)_2$ und ferner bei einem Trisulfon von der Formel $CH(SO_2R)_3$ constatirt wurde [1]).

In dem Aldehydtrisulfon sind in der That 3 Wasserstoffatome durch Metall, durch die verschiedensten Alkyle, durch Halogene substituirbar.

Sehr bemerkenswerth ist die grosse Leichtigkeit, mit welcher je 3 Alkyle in das Trisulfon eingeführt werden können. Jodmethyl wirkt schon in der Kälte auf die weingeistige, alkalische Lösung des Trisulfons ein, in der Wärme erfolgt die Reaction in ganz kurzer Zeit; bei Zimmertemperatur verläuft sie in 1—2 Tagen quantitativ. Das Product dieser Reaction ist in jedem Falle, wie zu erwarten, das Acetontrisulfon, das man hierbei in schönen, langen Nadeln

[1]) Vergl. E. Fromm, Ueber Disulfone und Trisulfone, Inauguraldissertation, Erlangen 1888.
Ann. Chem. Pharm. 253, 135.

krystallisirt erhält, wenn man die Reaction bei niederer Temperatur sich vollziehen lässt.

Bei einem solchen Versuche wurden aus 1.200 g Trialdehydtrisulfon 1.370 g reines Acetontrisulfon vom Schmp. 302° gewonnen, während die Theorie eine Ausbeute von 1.383 g erwarten liess.

Die Analyse dieses Productes ergab folgende Werthe:

0.1876 g Substaanz gaben 0.2348 g Kohlensäure = 34.13 pCt. Kohlenstoff und 0.1016 g Wasser = 6.01 pCt. Wasserstoff.

	Ber. für $C_9H_{18}S_3O_6$		Gefunden
C_9	108	33.96	34.13 pCt.
H_{18}	18	5.66	6.01 »
S_3	96	30.19	— »
O_6	96	30.19	— »
	318	100.00	

Fast ebenso leicht wie Methylgruppen werden Aethyl-, Allyl-, Benzylreste in das Molekül des Aldehydtrisulfons aufgenommen. Durch ein eingehendes Studium dieser Abkömmlinge des Aldehydtrisulfons beabsichtigen wir die Frage, ob bei einem solchen Körper, bezw. bei seinen Substitutionsproducten, Isomerieen, welche denjenigen der Trithioaldehyde entsprechen, überhaupt vorkommen, zur Entscheidung zu bringen.

Freiburg i/Br. Universitätslaboratorium.

470. A. Pinner: Ueber Pyrimidine.

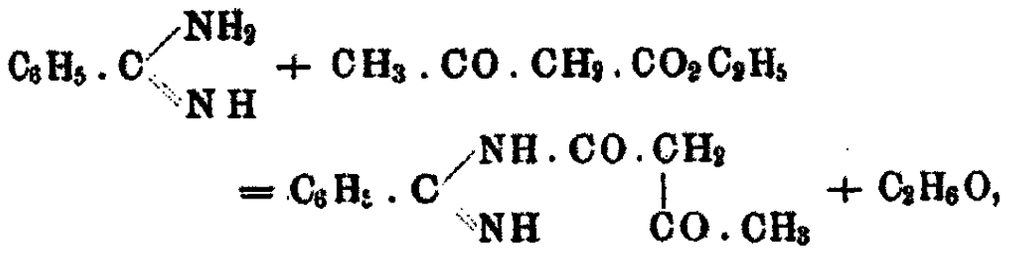
[Sechste Mittheilung.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

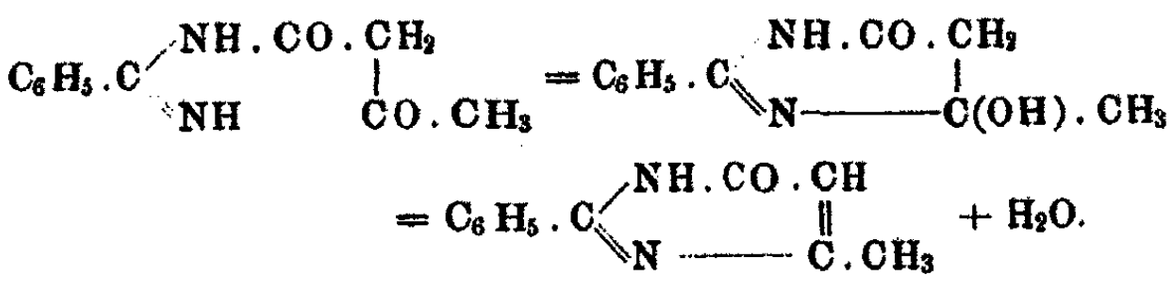
In Fortsetzung meiner Untersuchungen über diesen Gegenstand, über welchen ich vor Kurzem berichtet habe [1]), habe ich sowohl die Reaction zwischen Oxalessigäther und Benzamidin völlig aufzuklären gesucht, als auch, um zunächst die Tragweite der zu Pyrimidinen führenden Reaction zu erforschen, die Producte studirt, welche bei der Wechselwirkung zwischen Benzamidin und verschiedenen Ketodicarbonsäure-

[1]) Diese Berichte XXII, 1612.

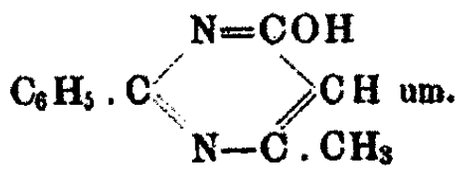
äthern wie des Acetylmalonsäureäthers, Acetylbernsteinsäureäthers, Acetylglutarsäureäthers, Diacetbernsteinsäureäthers und Succinylbernsteinsäureäthers, entstehen. Nach den bisherigen Erfahrungen scheint die Pyrimidinbildung in folgenden drei Phasen vor sich zu gehen. Zunächst vereinigt sich das Amidin mit dem Aether unter Abspaltung von Alkohol zu einem Amidid nach folgender Gleichung, in welcher Benzamidin und Acetessigäther als Beispiele gewählt sind:



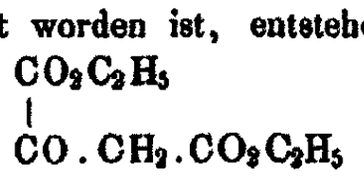
darauf findet zwischen der Imidgruppe und dem Ketoncarbonyl Bindung und gleichzeitig Wasserabspaltung statt:

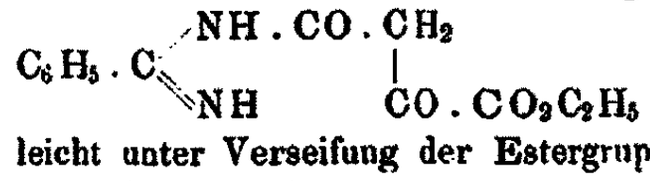


Die so entstandene Verbindung endlich lagert sich zum Pyrimidin:

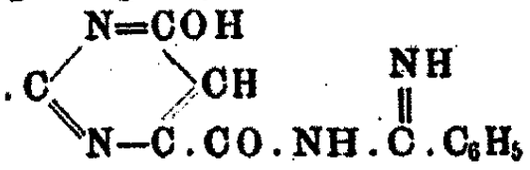


Von diesem Gesichtspunkt aus lässt sich die Entstehung einer Reihe von Verbindungen leicht erklären.

Wie bereits in der oben erwähnten letzten Mittheilung über Pyrimidine auseinander gesetzt worden ist, entstehen bei der Einwirkung von Oxalessigäther  auf Benzamidin ausser dem Endproduct, der Phenyloxypyrimidincarbonsäure zwei Verbindungen, von denen die eine dort bereits als Aethoxalylacetylbenzamidin beschrieben ist.

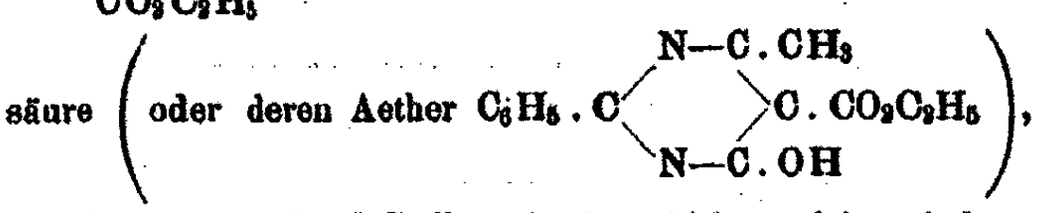
Diese Verbindung stellt eben das erste Einwirkungsproduct zwischen Benzamidin und Oxalessigäther dar, hat die Constitution  und kann durch Natronlauge leicht unter Verseifung der Estergruppe in die Pyrimidincarbonsäure übergeführt werden.

Die zweite Verbindung, welche eine etwas complicirtere Zusammensetzung besitzt, wird weiter unten näher beschrieben werden. Sie ist nämlich die Benzamidinverbindung der Pyrimidincarbonsäure. Denn da im Oxalessigäther zwei $CO_2C_2H_5$ vorhanden sind, so vermag das Benzamidin sowohl die eine als auch beide Estergruppen in das Amidid überzuführen, letzteres anscheinend nur, nachdem die Pyrimidinschliessung erfolgt ist, so dass der zweiten Verbindung die Constitution



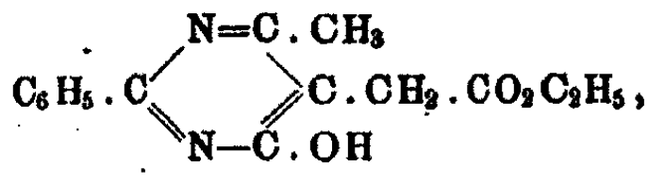
zukommt.

Bei der Einwirkung des Acetylmalonsäureäthers, $CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5)(CO_2C_2H_5)$, auf Benzamidin ist die erwartete Pyrimidincarbonsäure

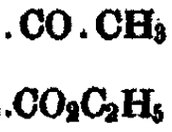


(oder deren Aether $C_6H_5.C(N{=}C.CH_3)(N{-}C.OH)C.CO_2C_2H_5$), welche das Carboxyl in der β-Stellung besitzt, bislang nicht erhalten worden, vielmehr trat Abspaltung der $CO_2C_2H_5$-Gruppe ein und es wurde nur ein Pyrimidin isolirt, welches sich identisch mit dem aus Benzamidin und Acetessigäther erwies.

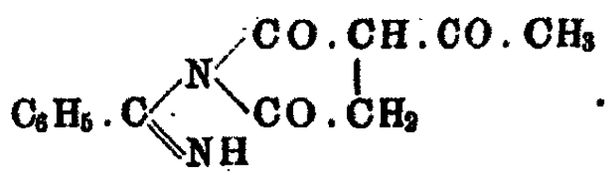
Interessanter gestalten sich die Verhältnisse beim Acetbernsteinsäureäther $CH_3.CO.CH(CO_2C_2H_5).CH_2.CO_2C_2H_5$. Hierbei entstehen nämlich zwei Verbindungen, erstens das erwartete Pyrimidin



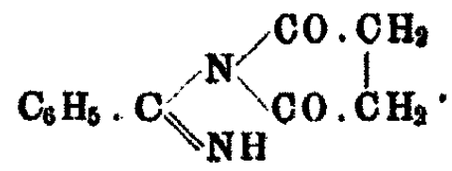
zweitens ein eigenthümliches Succinimid. Denn wenn wir nach dem vorher Ausgeführten annehmen, dass aus Benzamidin und Acetbernsteinsäureäther sich zuerst das Amidid $C_6H_5.C(NH.CO.CH(CH_2.CO_2C_2H_5).CO.CH_3)(NH)$



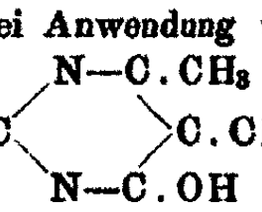
bildet, so kann in diesem, da wir es mit einem Bernsteinsäurederivat zu thun haben, ein Imid von folgender Constitution sich bilden:



Ein solches Imid ist nicht erhalten worden, seine Isolirung dürfte auch kaum wahrscheinlich sein. Denn da hier Pyrimidinbildung ausgeschlossen ist (weil beide Amidwasserstoffatome bereits ersetzt sind), so wird durch die Alkalicität der Flüssigkeit die Acetylgruppe abgespalten, und es entsteht das Succinylbenzimidid,

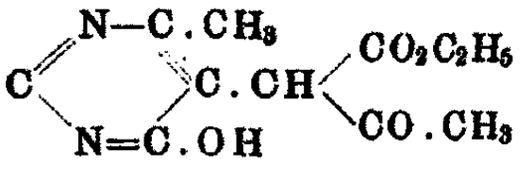


Diese letztere Reaction erfolgt in vorwiegendem Maasse, wenn zum Freimachen des Benzamidins aus seinem salzsauren Salz Natriumhydrat verwendet wird, während das Pyrimidin Hauptproduct ist, wenn statt des Natriumhydrats Kaliumcarbonat genommen wird.

Der Acetglutarsäureäther, $CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5$ / $CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$ liefert auch bei Anwendung von Natriumhydrat das erwartete Pyrimidin  als wesentlichstes Product.

Bei diesen acetylirten Dicarbonsäureäthern entsteht, wenn man den Acetylmalonsäureäther ausser Betracht lässt, der Aether eines carboxylirten Pyrimidinderivats, welcher beim längeren Stehen mit überschüssiger Natronlauge verseift wird und die entsprechende freie Säure liefert.

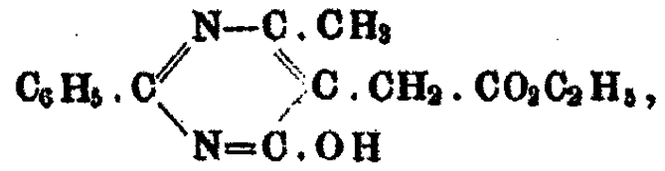
In etwas anderer Weise reagiren der Diacetbernsteinsäureäther $CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5$ / $CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5$ und der Succinylbernsteinsäureäther $CH_2.CO.CH.CO_2C_2H_5$ / $C_2H_5.CO_2.CH.CO.CH_2$.

Obwohl im Diacetbernsteinsäureäther Gelegenheit gegeben ist zur Entstehung eines Dipyrimidins, so entstehen doch nur Verbindungen, welche durch Condensation 1 Moleküls Amidin mit 1 Molekül des Aethers sich bilden, zunächst wahrscheinlich eine Zwischenverbindung  . Allein diese bisher nicht isolirte Verbindung zerfällt durch das in der Lösung vorhandene Alkalihydrat gerade so wie Acetessigäther selbst nach zwei Richtungen.

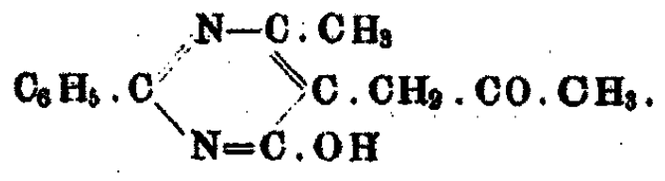
Denn bekanntlich spaltet Acetessigäther sich sowohl in Aceton, Kohlensäure und Alkohol, als auch in Essigsäure und Alkohol:

$$\begin{array}{l} CH_3—CO— \\ \quad\quad + OH \end{array} \Big\| \begin{array}{l} CH_2—COOC_2H_5 \\ H \end{array} \quad \text{oder} \quad \begin{array}{l} CH_3—CO—CH_2— \\ \quad\quad\quad\quad H \end{array} \Big\| \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ OH \end{array}$$

In gleicher Weise findet bei der erwähnten Zwischensubstanz eine Spaltung sowohl beim CO statt, so dass ein Körper resultirt:



als auch beim CH, so dass ein Körper sich bildet von der Zusammensetzung:



Diese beiden Verbindungen, von denen die erste identisch ist mit der aus Benzamidin und Acetbernsteinsäureäther erhaltenen, konnten isolirt werden.

Dagegen können mit je 1 Molekül Succinylbernsteinsäureäther sowohl 1 Molekül des Anilins, als auch 2 Moleküle in Wechselwirkung treten. Aber im Succinylbernsteinsäureäther ist bereits ein sechsgliederiger Ring vorhanden, durch die Pyrimidinbildung muss demnach im ersten Falle ein zweifacher, im zweiten Falle ein dreifacher Ring entstehen.

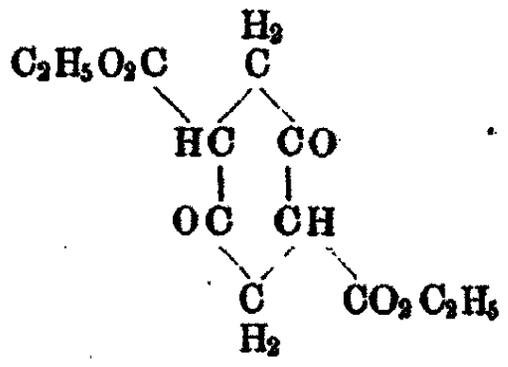
Im zweiten Falle verläuft die Reaction in ganz normaler Weise nach der Gleichung: 1 Mol. Succinylbernsteinsäureäther + 2 Mol. Amidin giebt Pyrimidin + 2 Mol. Alkohol + 2 Mol. Wasser, z. B.

$$C_{12}H_{16}O_6 + 2C_7H_8N_2 = C_{22}H_{16}N_4O_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O.$$

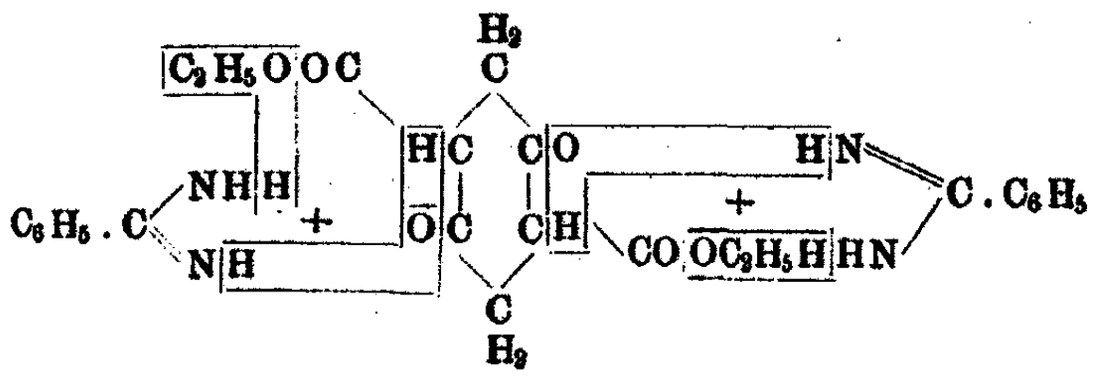
Im ersten Falle dagegen findet gleichzeitig (analog der Reaction beim Acetylmalonsäureäther) Abspaltung der einen $CO_2C_2H_5$-Gruppe statt, so dass die Reaction nach der Gleichung erfolgt:

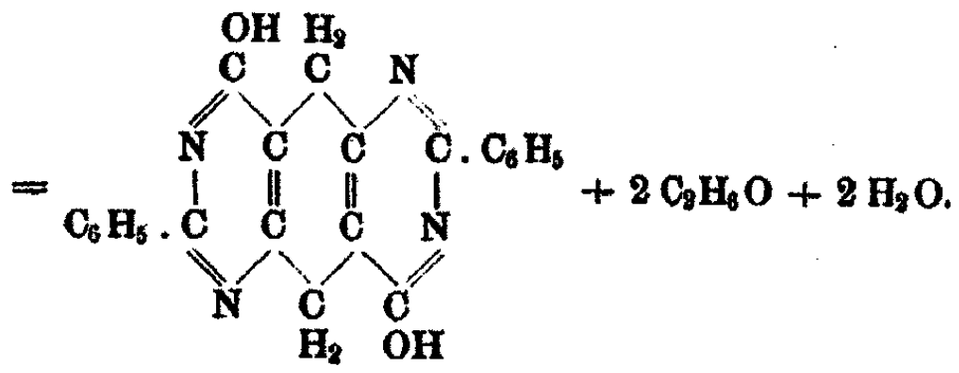
$$C_{12}H_{16}O_6 + C_7H_8N_2 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2C_2H_6O + CO_2.$$

Wenn wir den Succinylbernsteinsäureäther in folgender Form uns veranschaulichen:



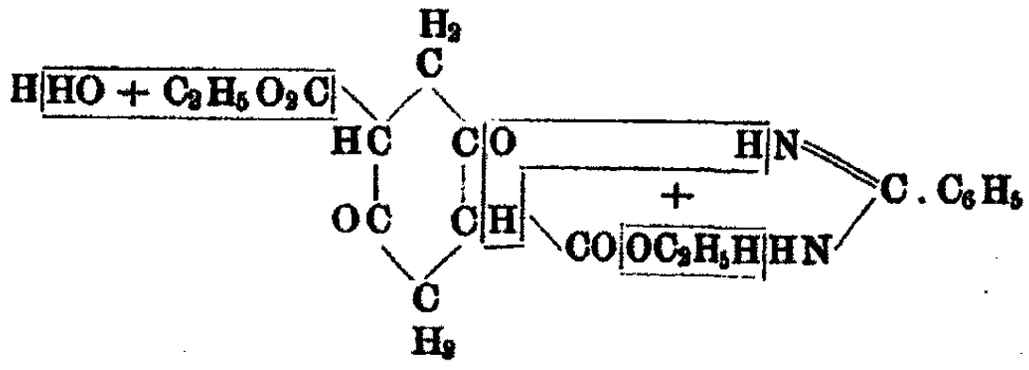
so liefert die Einwirkung zweier Moleküle Amidin auf den Aether eine durch folgende Formel zu veranschaulichende Verbindung:

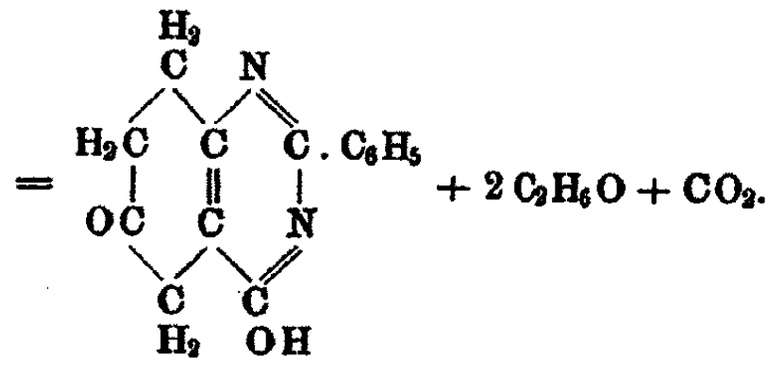




Wie man sieht, entsteht hierbei das Derivat eines dem Anthracen analog constituirten, 4 Atome Stickstoff statt 4 CH enthaltenden Körpers, dessen Grundform als Antetrazin bezeichnet werden mag.

Die Constitution der durch Einwirkung von 1 Mol. Amidin auf den Succinylbernsteinsäureäther entstehenden Verbindung kann durch folgendes Bild veranschaulicht werden:

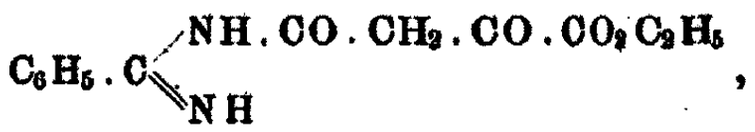




Es ist also hier das Derivat eines dem Naphtalin analog constituirten, 2 N statt zweier CH enthaltenden Körpers, oder eines Pyrimidins entstanden, welches zu den bisher von mir dargestellten

Pyrimidinen sich verhält wie Chinolin zum Pyridin. Repräsentanten dieser Körperklasse sind bereits von Weddige und mehreren seiner Schüler dargestellt[1]) und als Chinazoline bezeichnet worden. Weddige hat dieselben aus Orthoamidobenzamid, $C_6H_4<^{NH_2}_{CO.NH_2}$, erhalten. Die von Succinylbernsteinsäureäther sich herleitenden Verbindungen unterscheiden sich aber von den bisher beschriebenen Chinazolinen dadurch, dass sie von einem reducirten Kern sich herleiten und äusserst leicht oxydirt werden können (in alkalischer Lösung schon durch den Sauerstoff der Luft).

Einwirkung von Oxalessigäther auf Benzamidin. Wie in meiner letzten Mittheilung angegeben ist, erhält man bei mehrtägigem Stehen von Oxalessigäther, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge eine Krystallmasse, welche aus zwei mittelst Aceton von einander zu trennenden Substanzen besteht und von welcher die in Aceton lösliche das bei 180° unter Zersetzung schmelzende Aethoxalylacetylbenzamidin,



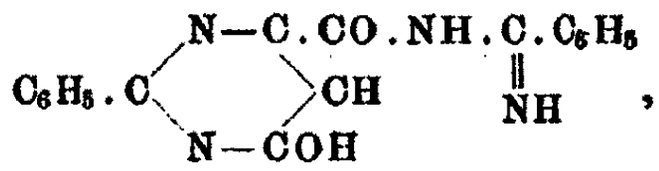
ist, während ungelöst ein am besten durch Umkrystallisiren aus Wasser zu reinigender, bei 263° unter Zersetzung schmelzender Körper bleibt. Derselbe lieferte in der Analyse Zahlen, aus denen sich nur eine Formel $C_{18}H_{14}N_4O_2$ berechnen lässt:

	Ber. für $C_{18}H_{14}N_4O_2$	Gefunden I.	II.	III.	
C	67.92	68.23	68.08	68.88	pCt.
H	4.40	6.08	5.58	5.89	»
N	17.61	16.84	16.68	17.09	»

Ein solcher Körper würde nach der Gleichung entstehen:

$$C_8H_{12}O_5 + 2\,C_7H_8N_2 = C_{18}H_{14}N_4O_2 + 2\,C_2H_6O + H_2O$$

und die Constitution besitzen:

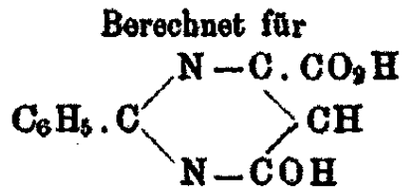


er würde demnach das Benzamidin der Phenyloxypyrimidincarbonsäure sein. Die Entstehung einer derartigen Verbindung aus dem Phenyloxypyrimidincarbonsäureäther in statu nascente und dem in

---

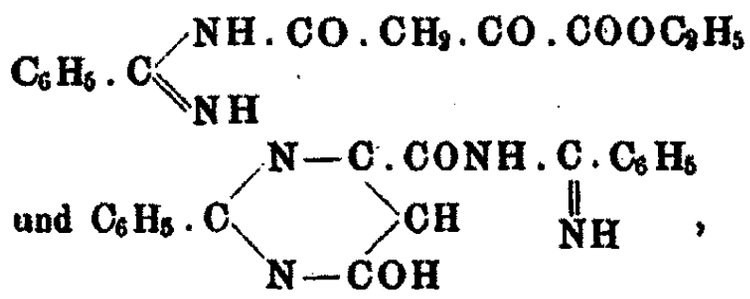
[1]) Vergl. Weddige, Journ. für prakt. Chem. [2], 31, 124, 36, 141; Körner, das. 36, 155; v. Niementowski, das. 40, 1.

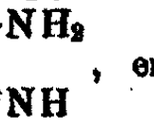
der Flüssigkeit vorhandenen freien Benzamidin ist leicht zu verstehen. Freilich scheint diese Verbindung noch nicht ganz rein gewesen zu sein. Versetzt man sie mit überschüssiger Natronlauge, worin sie sich leicht löst, und überlässt sie 24 Stunden in stark alkalischer Lösung sich selbst, so zersetzt sie sich fast vollständig zu phenyloxypyrimidincarbonsaurem Natrium. Fügt man nämlich zur alkalischen Lösung Salzsäure, so erhält man einen Niederschlag, der nicht mehr bei 263° schmilzt, sondern bei 250° (Phenyloxypyrimidincarbonsäure schmilzt bei 247°) und ohne weitere Reinigung folgende Zusammensetzung ergab:

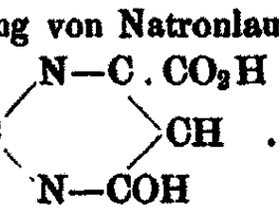


	Berechnet für	Gefunden
C	61.11	62.17 pCt.
H	3.70	4.01 »
N	12.96	13.29 »

Bei der Einwirkung von Oxalessigäther auf Benzamidin entstehen also zunächst zwei krystallinisch sich abscheidende Verbindungen:



Aethoxalylacetylbenzamidin und Phenyloxypyrimidincarbonbenzamidid, indem das Benzamidin,  , entweder auf eine oder auf beide Carboxäthylgruppen des Oxalessigäthers, $CO_2C_2H_5 . CO . CH_2 . CO_2C_2H_5$, einwirkt. Im ersteren Falle ist das entstandene Vorproduct des zu erwartenden Pyrimidins soweit beständig, dass es bequem isolirt werden kann, in letzterem Falle findet gleichzeitig Pyrimidinschliessung statt.

Aus beiden aber entsteht durch Einwirkung von Natronlauge dieselbe Phenyloxypyrimidincarbonsäure  .

Wie bereits mitgetheilt, schmilzt die Carbonsäure bei 247° unter Zersetzung. Diese Zersetzung besteht, wie vorauszusehen war, in der Abspaltung von Kohlensäure. Zur Constatirung wurde eine etwas grössere Menge in einem Kölbchen so lange vorsichtig über freiem

Feuer erhitzt, bis die Masse nicht mehr schäumte. Die entweichende Kohlensäure wurde durch Einleiten in Kalkwasser als solche nachgewiesen. Nach dem Erkalten wurde die im Kölbchen enthaltene Schmelze erst mit etwas Wasser, dann mit verdünnter Natronlauge ausgekocht, die alkalische Lösung eben angesäuert und der entstandene Niederschlag aus Wasser umkrystallisirt. So wurden kleine prismatische Krystalle erhalten, welche sehr wenig in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser, auch schwer in Alkohol, leicht in Alkalien und in Säuren sich lösen, bei 199° ohne Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung des Phenyloxypyrimidins $C_6H_5 . C\begin{<}N—CH\\N—COH\end{>}CH$ besitzen.

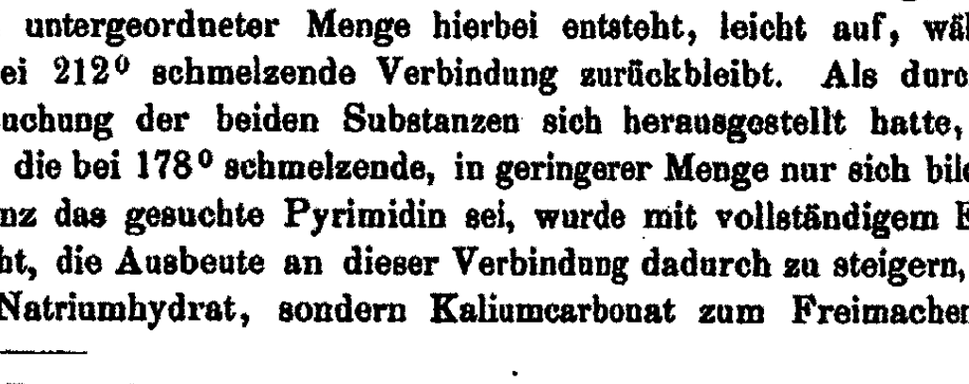
Gefunden 15.72 pCt.; berechnet für $C_{10}H_8N_2O$ 16.28 pCt. Stickstoff.

Einwirkung von Acetylmalonsäureäther auf Benzamidin. Wie bei den früheren Versuchen wurde zu einer Lösung von salzsaurem Benzamidin 10procentige Natronlauge und Acetylmalonsäureäther, welcher durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther auf aus Natrium und Acetessigäther bereiteten Natracetessigäther[1]) gewonnen worden war, in äquimolecularen Verhältnissen hinzugefügt und die klare Flüssigkeit einige Zeit stehen gelassen. Nach mehreren Tagen schieden sich zu Drusen vereinigte schöne Nadeln aus, welche jedoch sich lediglich als das früher beschriebene Phenylmethyloxypyrimidin, $C_6H_5 . C\begin{<}N—C . CH_3\\N—C . OH\end{>}CH$ erwiesen.

[1]) Ueber die Darstellung des Acetmalonsäureäthers befinden sich widersprechende Angaben in der Literatur. In den Ann. Chem. Pharm. 192, 159 bemerkt J. Wislicenus nach der von Conrad und Limpach mitgetheilten Abhandlung »Ueber eine verbesserte Darstellungsmethode einfach- und zweifach organisch substituirter Acetessigester«, dass die dort beschriebene Methode, nämlich Zusatz von Natriumalkoholat und einer organischen Halogenverbindung zu Acetessigäther, nicht anwendbar scheint für die Darstellung von Acetmalonsäureäther. Andererseits geben Conrad und Guthzeit in den Ann. Chem. Pharm. 214, 35 ohne jede weitere Bezugnahme auf diese Bemerkung an, dass sie aus Natriumäthylatlösung, Acetessigäther und Chlorkohlensäureäther Acetmalonsäureäther dargestellt haben. Es wäre wünschenswerth, wenn die Methode zur Darstellung des Acetmalonsäureäthers auf diesem bequemen Wege genau beschrieben würde. Denn ich selbst habe, als in der gebräuchlichen Weise Natriumalkoholatlösung und dann Chlorkohlensäureäther zu Acetessigäther gefügt und darauf bis zum Eintritt der Neutralität erwärmt wurde, keinen Acetmalonsäureäther erhalten, wohl aber nach der zuerst in diesen Berichten VII, 812 beschriebenen Methode von Ehrlich durch Auflösen von Natrium in Acetessigäther u. s. w.

	Berechnet	Gefunden
C	70.96	70.32 pCt.
H	5.37	5.65 »
N	15.05	15.06 »

Es hatte sich demnach die $CO_2C_2H_5$ abgespalten und gegen H ausgetauscht:



$$C_6H_5 . C\begin{matrix}NH\\ \diagdown\\ \diagup\\ NH_2\end{matrix} + \begin{matrix}CH_3—CO\\ \diagdown\\ CH . CO_2C_2H_5\\ \diagup\\ COOC_2H_5\end{matrix} = C_6H_5 . C\begin{matrix}N—C . CH_3\\ \diagdown\\ \diagup\\ N=COH\end{matrix}CH + CO_2 + 2C_2H_6O.$$

Es ist wahrscheinlich, dass unter abgeänderten Versuchsbedingungen die β-Carbonsäure des Phenylmethyloxypyrimidins sich bilden kann, wenigstens wurde einmal bei Anwendung von Kaliumcarbonat statt des Natriumhydrats eine kleine Menge einer höher schmelzenden Substanz erhalten[1]).

Einwirkung von Acetylbernsteinsäureäther auf Benzamidin. Lässt man Acetylbernsteinsäureäther, salzsaures Benzamidin und Natriumhydrat zu gleichen Molekülen in durch Zusatz von etwas Alkohol klar gemachter Lösung zusammenstehen, so beginnen nach 24 Stunden Krystallnadeln sich abzuscheiden, welche nach Verlauf von mehreren Tagen abfiltrirt sich als Gemisch zweier durch Aceton leicht von einander zu trennender Substanzen erwiesen. In kaltem Aceton löst sich nämlich eine bei 178° schmelzende Verbindung, welche nur in untergeordneter Menge hierbei entsteht, leicht auf, während eine bei 212° schmelzende Verbindung zurückbleibt. Als durch die Untersuchung der beiden Substanzen sich herausgestellt hatte, dass gerade die bei 178° schmelzende, in geringerer Menge nur sich bildende Substanz das gesuchte Pyrimidin sei, wurde mit vollständigem Erfolg versucht, die Ausbeute an dieser Verbindung dadurch zu steigern, dass nicht Natriumhydrat, sondern Kaliumcarbonat zum Freimachen des

---

[1]) Dass β-Carbonsäuren der Oxypyrimidine existenzfähig sind, habe ich, nachdem diese Mittheilung bereits abgefasst war, aus dem neuesten Heft des Journ. für pract. Chemie ersehen. Darin wird von E. v. Meyer (Bd. 40, S. 303) kurz angegeben, dass er durch Oxydation des Diphenylmethyloxypyrimidins,

$C_6H_5 . C\begin{matrix}N—C . C_6H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ N—C . OH\end{matrix}C . CH_3$,

die Diphenyloxypyrimidincarbonsäure

$C_6H_5 . C\begin{matrix}N—C . C_6H_5\\ \diagdown\\ \diagup\\ N—COH\end{matrix}C . CO_2H$,

erhalten habe.

Benzamidins verwendet wurde. Denn als Acetylbernsteinsäureäther, salzsaures Benzamidin und Kaliumcarbonat in äquimolecularen Mengen mit einander vermischt sich selbst überlassen wurden, traten dieselben Erscheinungen ein, wie im ersten Falle, jedoch zeigte sich die ausgeschiedene Krystallmasse fast völlig in Aceton löslich, nur eine kleine Menge bei 212° schmelzender Substanz hatte sich gebildet.

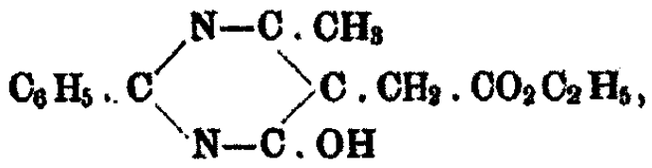
Die bei 178° (ohne Zersetzung) schmelzende Substanz, welche schwer in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Aceton sich löste, lieferte in der Analyse folgende für die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}N_2O_3$ stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	66.18	66.55 pCt.
H	5.88	5.98 »
N	10.29	10.40 »

Die Reaction war also normal nach der Gleichung verlaufen:

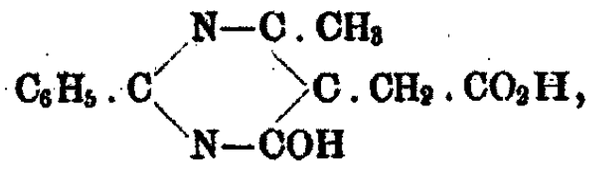
$$C_{10}H_{16}O_5 + C_7H_8N_2 = C_{15}H_{16}N_2O_3 + H_2O + C_2H_6O$$

und der Phenylmethyloxypyrimidinessigäther,



gebildet worden.

Durch Natronlauge, in welcher er leicht löslich ist, wird dieser Aether allmählich verseift. Lässt man ihn mit überschüssiger 10procentiger Natronlauge zwei Tage lang stehen, so scheidet sich beim Ansäuern mit Essigsäure ein voluminöser Niederschlag ab, der aus Alkohol umkrystallisirt, feine bei 259° unter Zersetzung schmelzende Nadeln bildet und wenig in Wasser, leicht in Alkalien und in concentrirter Salzsäure sich auflöst. Seine Zusammensetzung ist



so dass er als Phenylmethyloxypyrimidinessigsäure zu bezeichnen wäre.

Berechnet für $C_{13}H_{12}N_2O_3$		Gefunden
C	63.93	63.64 pCt.
H	4.92	4.64 »
N	11.47	11.54 »

Die zweite oben erwähnte in kaltem Aceton kaum lösliche bei 212° schmelzende Verbindung ist ziemlich leicht in Alkohol, schwer in Aether löslich und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden	
C	65.34	65.11	— pCt.
H	4.95	6.03	— »
N	13.86	14.3	14.5 »

Ihre Entstehung kann durch die Gleichung ausgedrückt werden:

$$C_{10}H_{16}O_5 + C_7H_8N_2 + H_2O = C_{11}H_{10}N_2O_2 + 2C_2H_6O + C_2H_4O_2$$

und sie selbst aufgefasst werden als $\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \\ CH_2-CO \end{matrix}\!\!>\!N\!-\!\overset{\overset{C}{\|}}{\underset{NH}{}}\!C_6H_5$, d. h. als Succinbenzimidid oder als $\begin{matrix} CH_2.CO.NH.C.C_6H_5 \\ | \\ CH_2.CO.N \end{matrix}$, jedoch besitzt die zweite Formel wenig Wahrscheinlichkeit. Vielmehr ist es vorläufig wahrscheinlich, dass das freie Benzamidin auf den Acetylbernsteinsäureäther unter Abspalten der Acetylgruppe wie auf Bernsteinsäureäther selbst wirke, indem es das substituirte Succinimid erzeugt. Freilich ist diese Verbindung noch nicht direct aus Bernsteinsäureäther, salzsaurem Benzamidin und Natronlauge erhalten worden.

Eine alkoholische Lösung des Imids liefert auf Zusatz einer alkoholischen Silbernitratlösung einen weissen, leicht zersetzlichen Niederschlag, welcher in der Analyse statt der berechneten 35 pCt. 37 pCt. Silber ergab. Erwähnt sei noch, dass die alkoholische Lösung des oben beschriebenen Pyrimidins mit alkoholischem Silbernitrat keine Fällung liefert.

Einwirkung von Acetylglutaräther auf Benzamidin. Acetylglutaräther, dargestellt durch Digeriren von mit Natriumalkoholat versetztem Acetessigäther mit β-Jodpropionsäureäther, welcher seinerseits nach der vorzüglichen, neuerdings von V. Meyer [1]) angegebenen Methode bereitet worden war, wurde mit salzsaurem Benzamidin und Natronlauge in äquimolecularen Verhältnissen stehen gelassen und die nach mehreren Tagen abgeschiedenen Krystalle aus Aceton umkrystallisirt. So wurden bei 145° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln erhalten, welche ähnliche Lösungsverhältnisse zeigten, wie das aus dem Acetylbernsteinsäureäther gewonnene Pyrimidin und sich auch als der erwartete Phenylmethyloxypyrimidinpropionsäureäther, $C_6H_5.C\begin{matrix} N-C.CH_3 \\ \diagup\quad\diagdown \\ N-C.OH \end{matrix}\!\!>\!C.CH_2.CH_2.CO_2C_2H_5$ erwiesen.

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2O_3$	Gefunden
C	67.13	67.56 pCt.
H	6.29	5.94 »
N	9.80	9.93 »

[1]) Diese Berichte XXI, 24.

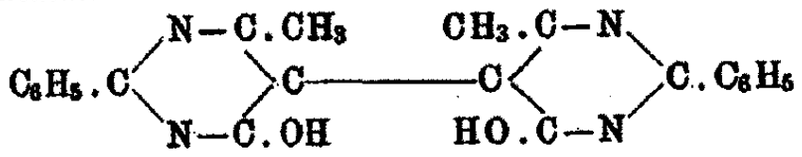
Lässt man diesen Aether in überschüssiger 10procentiger Natronlauge gelöst einige Tage stehen, so wird er verseift und beim Ansäuern mit Essigsäure fällt eine in Wasser, Alkohol und anderen indifferenten Lösungsmitteln fast unlösliche Verbindung nieder, welche durch wiederholtes Lösen in Natronlauge und Fällen mit Salzsäure gereinigt wurde. Weisses, bei 215° ohne Zersetzung schmelzendes Pulver von der Zusammensetzung $C_6H_5.C\begin{<}\begin{matrix}N-C.CH_3\\ N-C.OH\end{matrix}\end{>}C.CH_2.CH_2.CO_2H$, Phenylmethyloxypyrimidinpropionsäure.

Gefunden 10.93 pCt., berechnet 10.85 pCt. Stickstoff.

Einwirkung von Diacetbernsteinsäureäther auf Benzamidin. Der Diacetbernsteinsäureäther, $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\\ |\\ CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\end{matrix}$, wurde in gewöhnlicher Weise durch Einwirkung von Jod auf Natriumacetessigäther dargestellt[1]). Zu 1 Mol. des Aethers (6.5 g) wurden 2 Mol. salzsaures Benzamidin (in der dreifachen Menge Wasser gelöst) und 2 Mol. 10procentiger Natronlauge gesetzt. Es löste sich bis auf eine geringe Menge harziger Masse die Gesammtmenge des Aethers auf. Die filtrirte Flüssigkeit wurde 8 Tage stehen gelassen, während welcher Zeit eine reichliche Krystallisation sich abgeschieden hatte. Die von der Krystallmasse (A) abfiltrirte, stark alkalisch reagirende Mutterlauge wurde mit Essigsäure vorsichtig angesäuert und so ein Niederschlag erzeugt, der in Aceton in der Kälte ziemlich, in der

---

[1]) Diese Versuche wurden in der Hoffnung unternommen, ein Dipyridyl von der Constitution

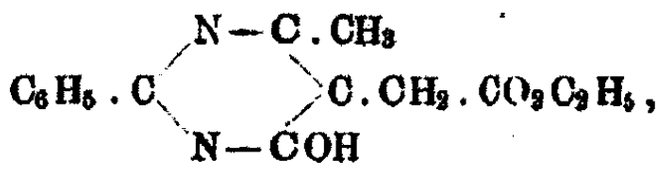


darzustellen. Dieses Ziel ist vorläufig nicht erreicht worden, weil die eine Hälfte des Diacetbernsteinsäureäthers bei der Reaction, bevor die Pyrimidinbildung in derselben erfolgt ist, gespalten wird im Sinne folgender zwei Gleichungen:

1. $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\\ CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\\ |\\ CH_3.CO_2C_2H_5\end{matrix} + CH_3.CO_2H$

2. $\begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\\ CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\end{matrix} + H_2O = \begin{matrix}CH_3.CO.CH.CO_2C_2H_5\\ |\\ CH_3:CO.CH_2\end{matrix} + CO_2 + C_2H_6O.$

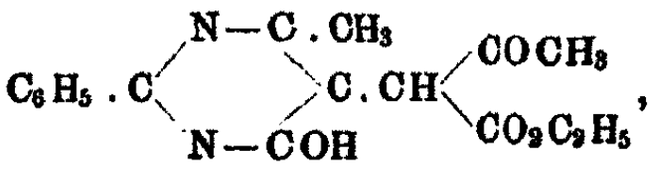
Hitze sehr leicht löslich sich erwies, aber nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden konnte, wie sein unscharfer Schmelzpunkt zeigte. Er erweicht nämlich bei 175°, schmilzt zum grösseren Theil bei 178°, ist aber erst bei 200° völlig geschmolzen. Trotzdem glaube ich mit Sicherheit annehmen zu können, dass der Körper identisch ist mit dem aus Benzamidin und Acetylbernsteinsäureäther dargestellten, bei 178° schmelzenden Phenylmethyloxypyrimidinessigsäureäther,



denn die Analyse ergab folgende Werthe:

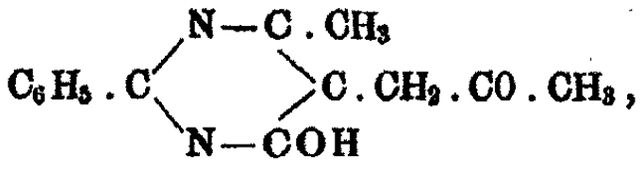
Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_3$		Gefunden
C	66.18	66.03 pCt.
H	5.88	5.73 »
N	10.29	10.37 »

Seine Entstehung aus dem Diacetbernsteinsäureäther lässt sich leicht in der Weise erklären, dass sich zunächst das Pyrimidin,



bildet und dieses unter Addition von Wasser in Essigsäure und den beschriebenen Pyrimidinäther zerfällt.

Leichter ist das zweite, neben diesem entstehende Product in reinem Zustande zu erhalten. Die oben erwähnte Krystallmasse (A), welche aus der alkalischen Flüssigkeit sich ausscheidet, zeigt sich nämlich nur zum kleineren Theil in Aceton löslich. Wird sie deshalb mit Aceton ausgekocht und der ungelöst gebliebene Theil aus Alkohol umkrystallisirt, so erhält man lange, dünne, stark sich verfilzende Nadeln, die scharf bei 225° schmelzen und in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem ziemlich leicht löslich sind. Der Körper besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2O_2$ und die Constitution:



ist demnach Phenylmethylacetonyloxypyrimidin.

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	
C	69.42	69.30	69.44	pCt.
H	5.79	5.67	5.96	»
N	11.56	11.60	—	»

Versuche, die Spaltung der einen Hälfte des Diacetbernsteinsäureäthers zu vermeiden und zum Dipyrimidin zu gelangen, sind im Gange.

Einwirkung von Succinylbernsteinsäureäther auf Benzamidin. Der Succinylbernsteinsäureäther wurde in der Weise dargestellt, dass Bernsteinsäureäther (87 g) mit dem gleichen Gewicht Benzol vermischt und mit der berechneten Menge Natrium in Bandform versetzt, nach 24 Stunden an mit Ventil verschlossenem Rückflusskühler 2 Tage lang auf 60° und dann ohne Kühler noch mehrere Tage auf 60° erwärmt wurde. Hierbei geht das Benzol fast vollständig fort. Die trocken gewordene pulverige Masse wurde in kleinen Antheilen in Wasser, welches sich in kleinen bedeckten Bechergläschen befand, eingetragen, die Lösung angesäuert und der ausgefällte Aether aus Benzol umkrystallisirt.

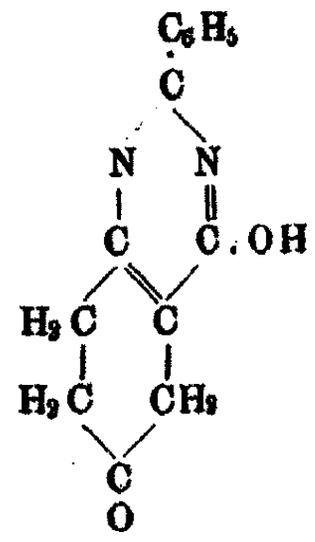
Bei der Schwerlöslichkeit des Aethers in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, bei der äusserst geringen Löslichkeit der aus ihm mit Amidinen entstehenden Verbindungen, endlich bei der leichten Veränderlichkeit des Aethers und mancher bei den hier in Frage kommenden Reactionen entstehenden Derivate bei Gegenwart freien Alkalis wurden die Versuche in folgender Weise ausgeführt.

Etwa 10 g fein zerriebener Succinylbernsteinsäureäther wurden mit etwas weniger als 3 Mol. 10procentiger kalter Natronlauge übergossen, die rothe Lösung schnell filtrirt und zu der wässrigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Benzamidin gesetzt. Es scheidet sich sofort ein fein krystallinischer, weisser Niederschlag (A) ab. In gut verschlossenem Gefäss wurde die Masse 24 Stunden stehen gelassen, dann der Niederschlag abfiltrirt und das Filtrat sofort mit Essigsäure angesäuert. Hierbei scheidet sich wiederum ein schon in seinem Aussehen von dem ersten verschiedener Körper (B) in feinen Nädelchen ab. Von diesen zwei Körpern lässt sich der letztere leicht durch Umkrystallisiren aus vielem Alkohol, worin er sehr schwer in der Hitze, sehr wenig in der Kälte löslich ist, in reinem Zustande darstellen und bildet feine, bei 272° schmelzende Nadeln.

Seine Zusammensetzung ist $C_{14}H_{12}N_2O_2$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	70.00	69.84	70.55	pCt.
H	5.00	4.77	4.79	»
N	11.07	11.71	—	»

Seine Entstehung vollzieht sich demnach nach der Gleichung: $C_{12}H_{16}O_6 + C_7H_8N_2 = C_{14}H_{12}N_2O_2 + 2C_2H_6O + CO_2$, seine Constitution ist:



er würde vielleicht, wenn der Name »Chinazolin« für diese Körperklasse beibehalten werden soll, mit dem Namen: Tetrahydrophenyloxyketochinazolin zu bezeichnen sein. Es wird demnach von dem Succinylbernsteinsäureäther eine Carboxylgruppe vollständig abgespalten und nur mit dem so gebliebenen Chinontetrahydrocarbonsäureäther ein Pyrimidin erzeugt.

Es mag nicht unerwähnt bleiben, dass der Wasserstoff bei beiden Analysen um etwa 0.2 pCt. zu niedrig gefunden worden ist, so dass die Möglichkeit vorliegt, dass entweder der Körper zwei Wasserstoffatome weniger enthält als in obiger Formel angenommen worden ist, oder dass ihm eine solche Verbindung beigemischt ist. Man kann sich der letzteren Vermuthung um so weniger verschliessen, als der Körper sehr leicht in alkalischer Lösung sich oxydirt. Versetzt man nämlich den Körper mit wenig überschüssiger Natronlauge, so löst er sich schnell und leicht auf. Die im ersten Moment farblose Lösung nimmt bald eine röthliche Farbe an, und es entsteht eine allmählich in durchfallendem Licht gelbrothe, in reflectirtem Licht eine so starke, tief grüne Fluorescenz zeigende Lösung, dass bezüglich der Fluorescenz sie mit dem Fluoresceïn selbst wetteifert. Leitet man durch die Lösung Luft, so wird sie immer dunkler, fast schwarz, während gleichzeitig die Fluorescenz erheblich sich vermindert, und auf Zusatz von Kohlensäure oder Essigsäure wird ein brauner amorpher Niederschlag gefällt, dessen Untersuchung noch aussteht.

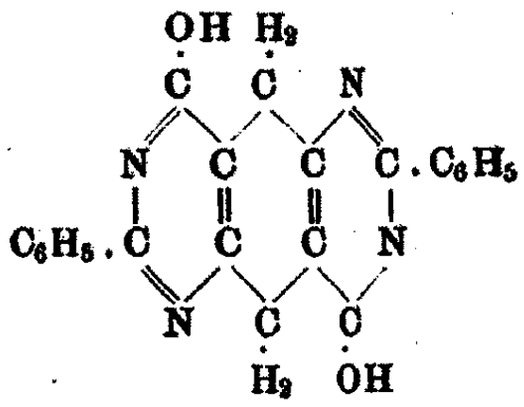
Der oben als A bezeichnete Körper, welcher sofort sich abscheidet, wenn salzsaures Benzamidin zu einer alkalischen Lösung von Succinylbernsteinsäureäther gesetzt wird, lässt sich nicht durch Umkrystallisiren reinigen. Er ist unlöslich in indifferenten Lösungsmitteln (Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol, Toluol u. s. w.), unlöslich in Essigsäure, Essigsäureanhydrid, in Salzsäure, Salpetersäure; nur in einem Gemisch

concentrirter Schwefelsäure und Salpetersäure löst er sich langsam anscheinend zu einem Nitroproduct auf. Ebenso löst er sich in heisser verdünnter Natronlauge, um ein Natriumsalz zu bilden. Es musste deshalb die Rohsubstanz ohne Weiteres der Analyse unterworfen werden und hat deshalb auch keine scharfen Zahlen geliefert.

Gefunden wurden: C = 70.01 pCt., H = 4.65 pCt., N = 14.42 pCt.

Aus diesen Zahlen lässt sich nur die Formel $C_{29}H_{16}N_4O_2$ berechnen, nach welcher der Körper enthalten sollte: C = 71.74 pCt., H = 4.34 pCt., N = 15.22 pCt., so dass der Körper nach der Gleichung entstanden wäre: $C_{12}H_{16}O_6 + 2C_7H_8N_2 = C_{29}H_{16}N_4O_2 + 2C_2H_6O + 2H_2O$.

Seine Constitution ist demnach:



und er würde als Dihydrodiphenyldioxyantetrazin zu bezeichnen sein. Wie erwähnt, löst sich der Körper in heisser, verdünnter, namentlich alkoholischer Natronlösung auf und beim Erkalten scheidet sich eine aus langen, stark verfilzten, sehr feinen, weissen Nadeln bestehende Krystallmasse ab, welche in reinem Wasser nicht sehr schwer löslich ist, und die Zusammensetzung $C_{29}H_{14}Na_2N_4O_2 + 4H_2O$ besitzt:

Gefunden 9.42 pCt. Na und 11.47 pCt. N; berechnet 9.50 pCt Na und 11.57 pCt. N.

Jedoch sollen dieses Salz und, wenn möglich, einige andere Salze und die durch Oxydation entstehenden Producte aus der nicht uninteressanten Verbindung zur völligen Sicherstellung ihrer Natur näher untersucht werden.

Es liegt nahe, auch aromatische Oxysäureäther auf Amidine einwirken zu lassen, und ich habe bereits diese Versuche begonnen.

Zum Schluss mögen noch einige mit Oxyisobutyramidin, d. h. dem von Acetoncyanhydrin sich herleitenden Amidin $(CH_3)_2.C(OH).C\begin{smallmatrix}NH_2\\NH\end{smallmatrix}$, angestellte Versuche kurze Erwähnung finden.

Lässt man das salzsaure Amidin mit Acetessigäther und Natronlauge in äquimolecularen Verhältnissen etwa eine Woche lang stehen, so scheidet sich, abgesehen von etwas Natriumbicarbonat bei sehr concentrirten Lösungen, nichts aus. Man verdampft deshalb fast zur Trockene, zieht den Rückstand mit Alkohol aus und krystallisirt den beim Verdampfen des Alkohols bleibenden Rückstand aus Aceton um. So erhält man schöne Nadeln, die leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sich lösen und bei 98° schmelzen. Die Zusammensetzung der Substanz ist $(CH_3)_2.C(OH).C\begin{matrix}N-C.CH_3\\ \\ N-COH\end{matrix}\!\!>\!CH$, diese demnach etwa als Oxyisopropyl-methyloxypyrimidin zu bezeichnen:

Gefunden 16.18; berechnet 16.66 pCt. Stickstoff.

In gleicher Weise erhält man bei Anwendung von Benzoylessigäther die entsprechende Phenylverbindung. Auch hier lässt man das Gemisch von salzsaurem Oxyisobutyramidin, Benzoylessigäther und Natronlauge etwa eine Woche lang stehen, wobei ein Theil des Pyrimidins sich ausscheidet, dampft dann die Flüssigkeit ein, zieht mit Alkohol aus und krystallisirt den alkoholischen Auszug aus Alkohol oder Benzol oder Aceton um. Man erhält so weisse kleine glasglänzende Prismen, die schwer in Wasser, in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme des Petroläthers leicht löslich sind und bei 198° schmelzen.

Ihre Zusammensetzung ist $(CH_3)_2.COH.C\begin{matrix}N-C.C_6H_5\\ \\ N-COH\end{matrix}\!\!>\!CH$, Oxyisopropyl-phenyloxypyrimidin.

Gefunden 12.17; berechnet 12.65 pCt. Stickstoff.

Bei Ausführung dieser Versuche bin ich von den Herren Knudsen und Wolffenstein eifrig unterstützt worden und spreche deshalb denselben an dieser Stelle meinen Dank aus.

471. Friedrich Mayer: Zur qualitativen Analyse des Schwefelammoniumniederschlags.

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

Bei den ersten practischen Uebungen im Laboratorium ist es bekanntlich vorzugsweise die Trennung des Schwefelammoniumniederschlags, die dem Anfänger mancherlei Schwierigkeiten bereitet, und es dürfte vielleicht die Mittheilung einer kleinen Erleichterung derselben von Interesse sein.

Von den verschiedenen Methoden zur Untersuchung des Schwefelammoniumniederschlags wird in neuerer Zeit vielfach die Trennung vermittelst Natriumacetat als die einfachste bevorzugt. Dieses Verfahren stützt sich bekanntlich auf die Thatsache, dass Eisenoxyd und Thonerde aus einer möglichst neutralen Lösung ihrer Salze durch Kochen mit Natriumacetat als basisches Acetat bezw. als Hydroxyd niederfallen, während Mangan- und Zinksalze unter diesen Bedingungen in Lösung bleiben (Nickel und Kobalt sind hierbei als bereits eliminirt vorausgesetzt). Bei Abwesenheit von Chromverbindungen ist diese Trennung bei sorgfältiger Ausführung (cf. unten Anm.) sicher und rasch auszuführen, bei Anwesenheit derselben jedoch nicht, indem das Chromoxyd an und für sich zwar beim Kochen mit Natriumacetat nicht ausfällt, bei Gegenwart von mehr oder weniger Eisenoxyd dagegen bald in den Niederschlag geht, bald nicht und sogar zuweilen die vollständige Fällung des Eisens verhindert. Es sind dies Erscheinungen ähnlich denen, welche beim Zusatz von Kalihydrat zu gemengten Eisenoxyd- und Chromoxydlösungen auftreten.

Es gelingt, aus derartigen Lösungen Eisenoxyd und Chromoxyd quantitativ mit Kali zu fällen, wenn das erstere Oxyd gegenüber dem zweiten stark vorherrscht (etwa im Verhältniss von 4 : 1)[1]. Zu vermuthen war nun, dass dies bei der Natriumacetat-Methode auch der Fall sein werde und dass man auch bei dieser durch Zusatz von Eisenchlorid vor dem Kochen mit Natriumacetat eine vollständige Fällung des Chroms werde erreichen können.

Meine Vermuthung hat sich nun bestätigt, und es ist mir gelungen, die bequeme Natriumacetat-Methode auch für chromhaltige Stoffe brauchbar zu gestalten. Wie die unten aufgeführten Versuche, welche ich vielfach variirt habe, zeigen, sind ca. 5 Atome Eisen nöthig, um 1 Atom Chrom beim Kochen mit Natriumacetat niederzuschlagen, und es ist, um dies zu erreichen, nur erforderlich, die nöthige Menge

[1]) Northcote und Church, Journ. of the chem. soc. 6, 56; Jahresbericht 1853, 673.

Eisenchlorid in die Lösung zu bringen, ohne doch den Ueberschuss zu gross werden zu lassen.

Am besten operirt man auf folgende Weise: Nach Auflösung des chromhaltigen Schwefelammoniumniederschlags in verdünnter Salzsäure und Oxydation der Lösung mit Salpetersäure untersucht man ein Pröbchen auf die Gegenwart von Eisen; bei Abwesenheit von erheblichen Mengen des letzteren setzt man der stark verdünnten Flüssigkeit, nachdem durch Neutralisiren oder Abdampfen (cf. unten) der Säureüberschuss beseitigt ist, etwas Eisenchlorid und Natriumacetat zu, kocht jetzt eine kleine Probe einige Minuten und filtrirt. War genügend Eisen vorhanden oder zugesetzt worden, so ist das Filtrat dieser Probe vollkommen farblos und zeigt auch beim Erwärmen mit Wasserstoffsuperoxyd und Natronhydrat keine Gelbfärbung, welche Färbung, wenn sich noch Chromverbindungen im Filtrate finden, durch das entstehende Natriumchromat eintritt[1]). (Bei Gegenwart von Manganverbindungen muss man, um die Färbung zu erkennen, von dem braunen Oxydationsproducte des Mangans[2]) abfiltriren.)

Ist im Filtrate der Probe noch Chrom gefunden worden, so wird zur Hauptmenge noch etwas Eisenchlorid zugesetzt, und man überzeugt sich nochmals in einer kleinen Probe von dem vollkommenen Niederfallen des Chromoxyds. Nun kocht man die ganze Flüssigkeitsmenge ca. 10 Minuten, filtrirt und ist sicher, dass sich Zink und Mangan in Lösung, Eisen, Aluminium und Chrom vollständig im Niederschlage finden.

Auf keinen Fall darf man die ganze mit Natriumacetat versetzte Flüssigkeit kochen, ehe genügend Eisenoxydsalz vorhanden ist, da, wie Reinitzer[3]) beobachtet hat und ich bestätigen kann, das nach dem Kochen etwa noch in Lösung befindliche Chromacetat mit Eisenacetat sog. passive Lösungen bildet, aus denen selbst beim nachträglichen Zusatz von Eisenchlorid weder Chrom noch Eisen ausfallen.

Den Niederschlag kann man nun in gewohnter Weise trocknen, mit Soda und Salpeter schmelzen und das entstandene Alkalichromat mit Wasser ausziehen. Man kann auch die oben benutzte von Ha-

---

[1]) Nach dem Ansäuern der gelben Lösung mit Schwefelsäure würde bekanntlich auf Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd (in der Kälte) die blaue Farbe der Perchromsäure auftreten, die sich durch Aether concentriren lässt; für vorliegenden Fall genügt das Ausbleiben der Gelbfärbung.

[2]) Mn_6O_{11} nach Carnot, Compt. rend. 107, 1150; Mn_7O_{13} nach Mc Culloch, Chem. News 1889; 59, 35.

[3]) Reinitzer, Ber. d. Acad. zu Wien, math.-naturw. Kl. 1882, LXXXV, Abth. 2, 809.

novsky [1]), Martinon [2]) und neuerdings wieder von Carnot [3]) für ähnliche Trennungen vorgeschlagene Methode — Oxydation des Chromoxyds zu Chromsäure durch Digestion mit Wasserstoffsuperoxyd in alkalischer Flüssigkeit — anwenden; diese empfiehlt sich jedoch an dieser Stelle weniger, da die voluminöse Beschaffenheit des Niederschlags häufiges Digeriren mit Wasserstoffsuperoxyd und Auswaschen erfordert.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chrom und Phosphorsäure muss man den genügenden Zusatz von Eisenchlorid ausser durch die bisher übliche Prüfung (Sodalösung muss einen stark gelb gefärbten Niederschlag hervorrufen) auch noch nach dem oben angegebenen Verfahren (eine Probe darf nach dem Kochen mit Natriumacetat kein Chrom mehr in Lösung halten) controlliren.

Wie die Erfahrung im hiesigen Laboratorium gezeigt hat, ist die oben beschriebene Trennung der sonst häufig benutzten vermittelst Baryumcarbonat in Hinsicht auf Schnelligkeit vorzuziehen und in Hinsicht auf Genauigkeit gleichzustellen [4]).

Das bereits angedeutete Verhältniss von etwa 5 At. Eisen auf 1 At. Chrom, das in der Lösung herrschen muss, wenn beim Kochen derselben mit Natriumacetat Eisen und Chrom vollständig ausfallen sollen, wurde folgendermaassen ermittelt. Es wurden Lösungen hergestellt, von denen enthielt:

Lösung I. (Kali-Chromalaunlösung): in 1 L. 10.48 g Chrom (d. i. $^1/_5$ Atomgewicht Chrom in Grammen).

Lösung II. (Eisenchloridlösung): in 1 L. 11.2 g Eisen (d. i. $^1/_5$ Atomgewicht Eisen in Grammen).

Es wurden stets die unten angegebenen ccm. (resp. Atome) Chromalaunlösung und Eisenlösung genommen, auf etwa 100 ccm. verdünnt, mit Natriumacetat in bedeutendem Ueberschuss versetzt und die Flüssigkeit ca. 10 Minuten gekocht.

---

[1]) Hanovsky, Ber. d. österr. Ges. zur Förderung der chem. Industrie 1884, No. 1; Jahresber. 1884, 1562.

[2]) Martinon, Bull. soc. chim. 45, 862; diese Berichte XIXc, 657.

[3]) Carnot, Compt. rend. 107, 997; diese Berichte XXIIc, 111.

[4]) Auch bei Abwesenheit von Chrom verursacht die Natriumacetat-Methode zuweilen Schwierigkeiten, wenn nach dem Abstumpfen des Säureüberschusses in der salzsauren Auflösung des Schwefelammoniumniederschlags mit Sodalösung und Wiederauflösen des etwa entstandenen Niederschlags mit Essigsäure, wie es bei Anfängern sehr häufig geschieht, zuviel Essigsäure zugesetzt wird; im hiesigen Laboratorium lässt deshalb Hr. Prof. Tollens den Säureüberschuss einfach durch Abdampfen der Flüssigkeit bis zur Syrupconsistenz entfernen, so dass Zusatz von Soda und Essigsäure unnöthig sind.

Chromlösung ccm	Eisenlösung ccm	Filtrat: Farbe	Filtrat: Reaction auf Chromoxyd
5	5	grün	sehr deutlich
	10–24.5	schwach grünlich bis farblos	Mit wachsender Eisenmenge der Originalflüssigkeit schwächer werdend
	25		
	25.2	—	—

Es ist nun vielleicht noch bemerkenswerth, dass wenn bei vorstehenden Versuchen die Eisenlösung durch eine äquivalente Aluminiumlösung ersetzt wird, das Chromoxyd nur unvollständig ausfällt. Thonerde besitzt nur geringe Neigung Chromoxyd niederzuschlagen und selbst ca. 20 Atome Aluminium vermögen beim Kochen mit Natriumacetat nicht vollständig 1 Atom Chrom zu fällen. Ist jedoch die genügende Menge Eisenoxyd vorhanden, so gelingt auch bei Gegenwart von Thonerdesalzen die vollständige Fällung des Chromoxyds.

Zum Schlusse möchte ich noch darauf hinweisen, dass das im Handel befindliche angeblich reine Wasserstoffsuperoxyd zuweilen wegen grober Verunreinigungen wie Chlorbaryum und Thonerdesalzen zu analytischen Zwecken durchaus unbrauchbar ist [1]).

Agricultur-chemisches Laboratorium der Universität Göttingen.

---

472. G. Vortmann und G. Magdeburg: Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf Kobaltammoniumsalze.

(Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen).

(Eingegangen am 15. October.)

Die Bildung gelbbrauner Verbindungen bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Roseokobaltsulfat wurde zuerst von Gibbs und und Genth beobachtet; Künzel analysirte 1857 mehrere Verbindungen, welche er durch Behandlung der ammoniakalischen Lösungen

---

[1]) Derartige Verunreinigungen sind mehrfach beobachtet worden; über die Art und Weise, wie sie in das technische Wasserstoffsuperoxyd gelangen, cf. Mann, Chemikerzeitung 1889, No. 83, 1377.

von Roseo- und Purpureokobaltchlorid mit schwefliger Säure erhalten hatte, und stellte folgende Formeln auf:

$Co_2O_3 . 6NH_3 . 3SO_2 + H_2O$ = schwefligsaures Triaminkobaltoxyd,

$2Co_2O_3 . 10NH_3 . 6SO_2 + 9H_2O$ = schwefligsaures Pentaminbikobaltoxyd,

$Co_2O_3 . 4NH_3 . 3SO_2 + 5H_2O$ = schwefligsaures Biaminkobaltoxyd,

$Co_2O_3 . 8NH_3 . 2S_2O_3$ = unterschwefelsaures Tetraminkobaltoxyd.

Schon Geuther nahm 1863 an, dass die Künzel'schen Salze Doppelverbindungen von schwefligsaurem Roseo- oder Luteokobalt mit schwefligsaurem Kobaltoxyd seien, und führte zur Bestätigung seiner Ansicht einige Versuche an, welche er von Birnbaum anstellen liess. Letzterer beobachtete, dass das Kobalthydroxyd nicht bloss aus schwefligsaurem Ammon das Ammoniak austreibt, sondern auch im Stande sei, aus schwefligsaurem Kali oder Natron das Alkali unter Bildung von schwefligsauren Kobaltoxyddoppelsalzen in Freiheit zu setzen. Berglund hat 1874 bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf ammoniakalische Kobaltsalze interessante Verbindungen dargestellt, welche er als kobaltschwefligsaure Salze bezeichnet und in welchen die schweflige Säure sich ebenso verhält, wie die salpetrige Säure im Kobaltnitritkalium; seinen Salzen kann die allgemeine Formel $Co_2(SO_3R)_6$ beigelegt werden, worin R ein einwerthiges oder die äquivalente Menge eines mehrwerthigen Metalles bedeutet.

Es liess sich nun erwarten, dass bei Einwirkung von schwefliger Säure auf Kobaltammoniumsalze Verbindungen von ähnlicher Zusammensetzung entstehen könnten, wie diejenigen, welche von Gibbs und Genth, Erdmann und anderen bei Behandlung der ammoniakalischen Lösungen von Kobaltsalzen mit salpetriger Säure oder Kaliumnitrit erhalten wurden.

In Folgendem wollen wir einige Körper beschreiben, welche unsere Vermuthung bestätigen; dieselben bilden allerdings noch keine zusammenhängende Reihe, sie sind vielmehr Repräsentanten verschiedener Reihen, deren einzelne Glieder noch dargestellt werden müssen. Diese Salze sind, besonders in saurer Lösung, mitunter auch beim Aufbewahren im trockenen Zustande, meist leicht zersetzbar, so dass die Untersuchung hierdurch sehr erschwert wird; unsere Kenntniss derselben ist daher noch sehr lückenhaft, doch hat sich ergeben, dass ausser den neutralen Sulfiten auch Salze bestehen, welche den Xantho- und Croceokobaltsalzen analog zusammengesetzt sind. Die neutralen Sulfite vereinigen sich mit schwefligsaurem Kobaltoxyd oder schwefelig-

sauren Alkalien zu Doppelsalzen; welche als kobaltammoniumschwefligsaure Salze,

$$Co_2(NH_3)_{6-12} . (SO_3R)_6,$$

betrachtet werden können, worin R ein einwerthiges oder die äquivalente Menge eines mehrwerthigen Metalls bezeichnet. Diese Doppelsalze scheinen das Endglied einer Reihe von Verbindungen zu sein, deren Anfangsglied von den neutralen Sulfiten gebildet wird:

1. $Co_2(NH_3)_{6-12} . (SO_3)_3$.
2. $Co_2(NH_3)_{6-12} . (SO_3)_2(SO_3R)_2$.
3. $Co_2(NH_3)_{6-12} . (SO_3) . (SO_3R)_4$.
4. $Co_2(NH_3)_{6-12} . (SO_2R)_6$.

In den ersten drei Reihen lässt sich ferner die schweflige Säure zum Theil durch andere Säureradicale ersetzen, so dass sich noch folgende Nebenreihen ergeben:

ad 1. $Co_2(NH_3)_{6-12} . (SO_3)_2 . X'_2$ und $Co_2(NH_3)_{6-12} . (SO_3) . X'_4$.

ad 2. $Co_2(NH_3)_{6-12} . (SO_3) . X'_2 . (SO_3R)_2$ und $Co_2(NH_3)_{6-12} . X'_4 . (SO_3R)_2$.

ad 3. $Co_2(NH_3)_{6-12} . X'_2 . (SO_3R)_4$.

Das Metall (R) kann auch durch Radicale der Kobaltammoniumbasen ersetzt werden. Es lässt sich somit voraussehen, dass bei der Einwirkung der Alkalisalze der 2., 3. und 4. Reihe auf Kobaltammoniumsalze ähnliche metamere Verbindungen sich bilden werden, wie solche aus Nitriten von Gibbs dargestellt wurden.

Salze der Octaminreihe.

Löst man Kobaltoctaminsulfatocarbonat, $(Co_2(NH_3)_8SO_4 . (CO_3)_2)$, in ammoniakhaltigem Wasser und versetzt diese Lösung mit wässeriger schwefliger Säure, so färbt sich die violette Flüssigkeit gelbbraun; ist letztere concentrirt, so scheiden sich bei mehrstündigem Stehen grosse braune Krystalle ab. Bei der Fällung mit Alkohol erhält man einen aus gelbbraunen Nädelchen bestehenden Niederschlag. Die Analyse des lufttrockenen Salzes führte zur Formel

$$Co_2(NH_3)_8(SO_3NH_4)_6 . 10H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	11.49	10.09	— pCt.
Ammoniak	20.19	22.6	22.5 »
Schwefel	18.81	17.6	17.8 »
Wasser	17.60	16.2	— »

Das Salz löst sich in Wasser zu einer gelbbraunen Flüssigkeit, welche auf Zusatz von Salzsäure nach Schwefeldioxyd riecht und dann nach einigem Stehen oder gelindem Erwärmen in Kobaltoxydulsalz übergeht. Versetzt man die wässerige Lösung mit Natronlauge, so macht sich in der Kälte Geruch nach Ammoniak bemerkbar;

beim Erwärmen findet vollständige Zersetzung unter Abscheidung von Kobalthydroxyd statt. Die wässerige Lösung giebt mit Chlorbaryum einen auf Zusatz von mehr Chlorbaryum wieder verschwindenden Niederschlag, der nach mehreren Minuten jedoch wieder zum Vorschein kommt. Säuert man die Flüssigkeit nach Zusatz von Chlorbaryum mit Salzsäure an, so entsteht sofort ein aus kleinen, glänzenden, goldgelben Blättchen bestehender Niederschlag. Das aus neutraler Lösung gefällte Salz ist das Baryumsalz der kobaltoctaminschwefligen Säure:

$$Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6Ba_3 . 7H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Baryum	32.36	30.7	— pCt.
$(2CoSO_4 + 3BaSO_4)$	79.36	77.8	79.4 »
Wasser	9.91	10.01	— »

Das aus saurer Lösung gefällte Salz ist ein Baryumammoniumsalz:

$$Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6Ba_2(NH_4)_2 7H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Baryum	23.43	21.23 pCt.
$2CoSO_4 + 2BaSO_4$	66.29	69.6 »
Wasser	10.76	9.6 »

Ein dem Künzel'schen schwefligsauren Biaminkobaltoxyd ähnlich zusammengesetztes Salz wurde erhalten durch Auflösen gleicher Gewichtstheile Kobaltchlorür und Salmiak in Ammoniak, Oxydiren der Lösung durch mehrstündiges Durchleiten von Luft und Zusatz von Natriumhydrosulfit. Aus der concentrirten Lösung schieden sich rothgelbe Krystalle ab; die Mutterlauge gab auf Zusatz von Alkohol einen ebenso gefärbten krystallinischen Niederschlag. Ersterem käme die Formel

$$Co_2(NH_3)_4(SO_3)_3 . 18H_2O$$

zu, dem durch Alkohol erzeugten Niederschlag hingegen die Formel

$$Co_2(NH_3)_4(SO_3)_2 . 12H_2O.$$

Beide Körper würden bis auf den Wassergehalt dem Künzel'schen Salze entsprechen.

Durch qualitative Reactionen wurde jedoch ermittelt, dass beide Salze der Octaminreihe angehören, ihre Formeln mithin verdoppelt werden müssen; sie sind als das Kobaltoxydsalz der kobaltoctaminschwefligen Säure anzusehen, nämlich:

1. $Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6Co_2^{VI} . 36H_2O.$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	15.66	15.3 pCt.
Ammoniak	9.09	8.9 »
Schwefel	12.82	12.88 »

2. Dasselbe Salz mit 24 Molekülen Wasser:

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	18.3	18.42 pCt.
Ammoniak	10.6	9.5 »
Schwefel	14.9	15.43 »

Löst man diese Salze in kalter oder sehr schwach erwärmter concentrirter Schwefelsäure auf, so erhält man eine violett gefärbte Lösung; giesst man diese in concentrirte Salzsäure, so scheidet sich bei mehrstündigem Stehen Praseokobaltchlorid ab.

Mischt man die Lösungen von Luteokobaltchlorid und dem zuerst beschriebenen Salz (kobaltoctaminschwefligsaures Ammon) und versetzt mit Ammoniak, so entsteht ein röthlichgelber, pulveriger Niederschlag, welcher die folgende Zusammensetzung besitzt:

$$Co_2(NH_3)_8 . (SO_3)_6 . (NH_3)_{12} Co_2 + 8H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	19.57	19.8 pCt.
Ammoniak	28.41	— »
Schwefel	16.02	16.15 »
Wasser	11.99	12.56 »

Das Salz ist daher, vom Wassergehalt abgesehen, mit schwefligsaurem Kobaltdekamin isomer. Löst man es in salzsäurehaltigem Wasser auf, so scheidet sich auf Zusatz von Chlorbaryum kobaltoctaminschwefligsaures Baryum ab, dessen Aussehen sehr charakteristisch ist. Die wässerige Lösung giebt mit Natriumpyrophosphat nach mehrstündigem Stehen den für Luteokobaltsalze charakteristischen Niederschlag.

Das neutrale Kobaltoctaminsulfit konnten wir noch nicht erhalten; dagegen wurde das in die zweite der oben genannten Reihen gehörende Ammoniumsalz gewonnen, als nach Künzel's Vorschrift die Darstellung seines unterschwefelsauren Tetraminkobaltoxyds versucht wurde. Beim Umkrystallisiren des unreinen Salzgemenges aus der Alkohol-Ammoniakmischung schied es sich in kleinen gelbbraunen Nädelchen ab, deren Analyse folgende Formel ergab:

$$Co_2(NH_3)_8(SO_3)_2(SO_3NH_4)_2 . 4H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	17.22	18.8 pCt.
Ammoniak	24.99	25.58 »
Schwefel	18.79	17.63 »

Ein Salz der zur dritten Reihe gehörigen Nebenreihe von der Zusammensetzung:

$$Co_2(NH_3)_8 . SO_4 . (SO_3)_4 Co^{II}_2 . 24H_2O$$

bildete sich beim Uebergiessen von fein gepulvertem salpetersaurem

Oxykobaltiak mit wässeriger schwefliger Säure als gelbes krystallinisches Pulver, welches in feuchtem Zustande beim Liegen an der Luft sehr bald missfarbig braun wird.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	19.26	18.8 pCt.
Ammoniak	11.19	9.68 »
Schwefel	13.13	11.41 »
Wasser	35.42	34.8 »

Versetzt man die concentrirte wässerige Lösung des Salzes

$$Co_2(NH_3)_8(SO_3)_6Co_2^{VI}$$

mit Salzsäure und lässt in der Kälte stehen, so wird das Salz zum grossen Theile zersetzt, gleichzeitig scheiden sich aber dunkelbraune Krystalle eines chlorhaltigen Salzes ab, dessen Analyse zu folgender Formel führte:

$$Co_2(NH_3)_8 . (SO_3)_2Cl_2 . 4H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	21.09	22.6 pCt.
Ammoniak	24.49	25.4 »
Schwefel	11.51	10.34 »
Chlor	12.55	— »

Salze der Decaminreihe.

Mischt man eine ammoniakalische Lösung von Roseokobaltchlorid mit einer concentrirten Natriumhydrosulfitlösung und fällt mit Alkohol, so erhält man einen hellbraunen krystallinischen Niederschlag, welcher das Natriumsalz der kobaltdecaminschwefligen Säure ist:

$$Co_2(NH_3)_{10} . (SO_3Na)_6 . 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	12.46	12.0 pCt.
Ammoniak	18.09	16.7 »
Schwefel	20.40	19.5 »
Wasser	3.82	3.9 »

Das diesem entsprechende Kobaltoxydsalz wurde erhalten durch längeres Stehenlassen einer salmiakhaltigen ammoniakalischen Kobaltchlorürlösung und Fällung mit wässeriger schwefliger Säure, wobei ein bräunlichgelber, pulveriger Niederschlag entstand, dessen Analyse folgende Formel ergab:

$$Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_6Co_2^{VI} . 8H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	22.81	21.24 pCt.
Ammoniak	16.55	14.30 »
Schwefel	18.67	18.09 »
Wasser	13.98	15.4 »

Dieses Salz ist wahrscheinlich die von Künzel als schwefligsaures Pentaminbikobaltoxyd beschriebene Verbindung.

Das einfache Kobaltdecaminsulfit entsteht leicht aus dem Kobaltdecaminschwefligsauren Natrium, indem man dieses in ammoniakhaltigem Wasser löst und die Lösung mit Alkohol fällt. Direct erhält man es durch Auflösung gleicher Gewichtstheile Roseokobaltchlorid und saurem schwefligsauren Ammonium in verdünntem Ammoniak und Ausfällung durch Alkohol. Bei Anwendung von Natriumhydrosulfit erhält man das Salz erst nach dem Umkrystallisiren natronfrei:

$$Co_2(NH_3)_{10}(SO_3)_3 . 3H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	20.1	20.4	20.5 pCt.
Ammoniak	29.2	28.6	— »
Schwefel	16.4	16.19	— »
Wasser	9.2	9.4	— »

Löst man dieses Salz in mit verdünnter Salzsäure angesäuertem Wasser auf und erwärmt mässig bis die Lösung vollkommen klar geworden ist und versetzt nun unter Abkühlung mit concentrirter Salzsäure, so setzt sich ein braunes Krystallpulver zu Boden, dessen Abscheidung durch Zusatz von Alkohol befördert wird. Es ist ein chlorhaltiges, der ersten Nebenreihe angehörendes Salz von der Zusammensetzung:

$$Co_2(NH_3)_{10} . (SO_3)_2 . Cl_2.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	22.6	22.7 pCt.
Chlor	13.68	13.61 »

Luteokobaltsalz.

Löst man Luteokobaltchlorid in der Wärme in verdünntem Ammoniak auf, leitet schweflige Säure ein und lässt dann 12 Stunden stehen, so scheiden sich gelbe Krystalle ab, welche schweflige Säure und Chlor enthalten. Dasselbe Salz erhält man durch Auflösung von 1 Theil Lutekobaltchlorid in einer Lösung von 3 Theilen Ammoniumsulfit und Kochen der Flüssigkeit; beim Erkalten krystallisirt es in kleinen gelben Nadeln aus. Es bildet sich auch durch Kochen einer Auflösung gleicher Gewichtstheile Luteokobaltchlorid und Natriumhydrosulfit in verdünntem Ammoniak. Durch Fällung seiner wässerigen Lösung mit Essigsäure kann es in ganz reinem Zustande erhalten werden. Die Zusammensetzung desselben ist folgende:

$$Co_2(NH_3)_{12} . (SO_3)_2 . Cl_2 . 6H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden			
Kobalt	17.76	17.76	17.2	17.1	pCt.
Ammoniak	30.9	nicht bestimmt			»
Schwefel	9.7	9.53	9.92	9.59	»
Chlor	10.7	10.09	—	—	»
Wasser	16.3	15.6	—	15.3	»

Das Salz besitzt die gewöhnliche Farbe der Luteokobaltsalze.

Die Untersuchung über diese schwefligsauren Kobaltammoniumverbindungen wird fortgesetzt und soll dann ausführlicher veröffentlicht werden.

Aachen, im October 1889.

---

473. G. Vortmann und C. Padberg: Ueber die Einwirkung des Natriumthiosulfats auf Metallsalze.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Vor einigen Jahren beschrieb Jochum[1]) neue Verbindungen, welche er durch Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Metallsalze erhalten hatte. Manche der von ihm aufgestellten Formeln besitzen wenig Wahrscheinlichkeit und lassen vermuthen, dass Jochum Gemenge in Händen hatte; zudem bestimmte derselbe bei keinem einzigen Salze den zumeist hohen Wassergehalt, weder auf directem, noch auf indirectem Wege. Diese Umstände veranlassten den Einen von uns[2]), im vorigen Jahre zunächst das Verhalten der Kupfersalze zu Natriumthiosulfat einer eingehenden Untersuchung zu unterwerfen; als Fortsetzung der letzteren untersuchten wir nun auch das Verhalten anderer Metallsalze zu Natriumthiosulfat, wobei folgende Resultate erhalten wurden.

1. Bleinatriumthiosulfat.

Versetzt man eine concentrirte Bleiacetatlösung mit einer ebenfalls concentrirten Natriumthiosulfatlösung, bis der erst entstandene Niederschlag von Bleithiosulfat sich gelöst hat, so scheidet sich auf

---

[1]) Ueber die Einwirkung des unterschwefligsauren Natriums auf Metallsalze. Inaug.-Diss. Berlin 1885.

[2]) Monatsh. für Chem. 1888, IX, 165.

Zusatz von Alkohol eine ölige Flüssigkeit ab, welche durch mehrmaliges Verreiben mit erneuten Mengen absoluten Alkohols schliesslich krystallinisch erstarrt. Das Salz wurde auf dem Saugfilter mit absolutem Alkohol, dann mit Aether gewaschen und durch Pressen zwischen Filtrirpapier getrocknet. Die Analyse ergab Zahlen, welche zur Formel

$$PbS_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 12H_2O$$

führten.

	Berechnet	Gefunden	
Pb	20.49	20.57	20.55 pCt.
S_2O_3	44.41	44.48	44.51 »
Na	13.69	13.52	13.32 »
H_2O	21.41	21.53	21.25 »

Jochum erhielt auf dieselbe Weise ein Salz, für welches er die auch von ihm etwas angezweifelte Formel

$$5Na_2S_2O_3 + 2PbS_2O_3 + 60aq$$

berechnete, welches mithin sehr wahrscheinlich ein Gemenge unseres ($^3/_1$)-Salzes und des von Lenz beschriebenen ($^3/_1$)-Salzes gewesen sein dürfte.

Das ($^3/_1$)-Salz ist weiss, es zersetzt sich sowohl beim Aufbewahren, als auch beim Kochen der wässerigen Lösung.

2. Thalliumdoppelsalz.

Eine concentrirte Lösung von Thalliumoxydulsulfat wurde mit einer concentrirten Natriumthiosulfatlösung versetzt, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag eben noch löste, und hierauf mit Alkohol gemischt. Nach einiger Zeit schied sich ein Salz aus in Form kleiner, verfilzter Nadeln.

Die Analyse führte zu der Formel

$$Tl_2S_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 8H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Tl	41.62	41.32	41.08 pCt.
S_2O_3	34.30	35.14	34.25 »
Na	9.40	9.38	9.49 »
H_2O	14.68	14.43	14.87 »

3. Cadmiumsalze.

Das reine Cadmiumthiosulfat kann erhalten werden durch Zusammenreiben von Baryumthiosulfat und Cadmiumsulfat im Verhältniss ihrer Moleculargewichte unter Zusatz von etwas Wasser. Filtrirt man vom Baryumsulfat ab und versetzt das Filtrat mit Alkohol, so scheidet sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche nach einiger Zeit zu einer gelblichweissen Krystallmasse erstarrt.

Die Zusammensetzung dieses Salzes entspricht der Formel

$$CdS_2O_3 . 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Cd	43.10	43.80	43.07 pCt.
S_2O_3	43.07	43.06	42.83 »
H_2O	13.86	13.87	— »

Löst man Natriumthiosulfat und Cadmiumnitrat im Verhältniss ihrer Moleculargewichte im Wasser auf und versetzt die Lösung mit Alkohol, so krystallisirt ein Salz in gelblichweissen Nädelchen aus. Es ist dieses ein Doppelsalz von der Formel

$$3CdS_2O_3 . Na_2S_2O_3 . 9H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Cd	33.89	33.57	33.61 pCt.
S_2O_3	45.16	44.91	45.34 »
Na	4.64	4.79	— »
H_2O	16.31	16.55	— »

Ein anderes Salz erhält man durch Auflösung gleicher Gewichtstheile Cadmiumnitrat und Natriumthiosulfat in Wasser und Ausfällung mit Alkohol.

Die Analyse führte zur Formel $2CdS_2O_3 . Na_2S_2O_3 . 7H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
Cd	30.53	30.63	30.23 pCt.
S_2O_3	45.89	46.05	45.83 »
Na	6.29	6.08	— »
H_2O	17.29	17.25	— »

Es krystallisirt, wie das vorhergehende Salz, in gelblichweissen Nädelchen.

Versetzt man eine Cadmiumnitratlösung mit einem grossen Ueberschuss von Natriumthiosulfat, hierauf mit Alkohol, so scheidet sich ein Oel ab, welches beim Verreiben mit absolutem Alkohol schliesslich krystallinisch erstarrt.

Die Analyse dieses Salzes ergab die Formel

$$CdS_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 9H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Cd	13.04	13.32	13.07 pCt.
S_2O_3	52.09	52.05	51.97 »
Na	16.06	16.42	— »
H_2O	18.81	18.52	— »

Dieses Salz krystallisirt in kleinen gelben Blättchen; beim Stehen über concentrirter Schwefelsäure verliert es 4 Moleküle Wasser.

Ein Doppelsalz ähnlicher Zusammensetzung, nur mit anderem Wassergehalt (16 Mol.) hat auch Jochum erhalten.

4. Zinkdoppelsalz.

Unter Anwendung von Zinksulfat konnte nach der Vorschrift von Jochum kein reines Salz erhalten werden. Mischt man eine concentrirte Lösung von Zinkjodür zu gleichen Raumtheilen mit einer ebensolchen von Natriumthiosulfat und fällt die Mischung mit Alkohol, so setzt sich eine wasserhelle ölige Flüssigkeit zu Boden, welche auch beim wiederholten Verrühren mit Alkohol nicht erstarrt; lässt man sie mehrere Tage im Exsiccator über Schwefelsäure stehen, so erhält man eine gummiartige Masse.

Die Analyse derselben ergab die Formel

$$2\,ZnS_2O_3 \,.\, 3\,Na_2S_2O_3 \,.\, 10\,H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Zn	12.05	12.46	12.02 pCt.
S_2O_3	56.10	55.86	56.17 »
Na	13.84	13.11	13.65 »
H_2O	18.01	18.62	— »

Das Salz ist an der Luft zerfliesslich und zersetzt sich allmählich unter Bildung von Schwefelzink.

5. Eisenoxydulsalze.

Das thioschwefelsaure Eisenoxydul erhält man durch Verreiben von Baryumthiosulfat mit einer concentrirten Eisenoxydulsulfatlösung im Verhältniss der Moleculargewichte. Versetzt man die vom Baryumsulfat abfiltrirte Flüssigkeit mit einem Gemisch von Alkohol und Aether, so scheidet sich eine grüne, ölige Flüssigkeit ab, aus der nach einigen Tagen das Salz in kleinen grünen Krystallen sich abscheidet. Es hat die Zusammensetzung $FeS_2O_3 \,.\, 5\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden	
Fe	21.70	21.96	21.38 pCt.
S_2O_3	43.42	43.37	43.23 »
H_2O	34.88	nicht bestimmt	

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich; beim Kochen der Lösung zersetzt es sich unter Abscheidung von Schwefeleisen.

Eine Doppelsalz mit Natriumthiosulfat erhält man durch Mischung concentrirter Lösungen von Eisenjodür und Natriumthiosulfat und Fällung mit Alkohol; es scheidet sich als hellgrünes Oel ab, das beim Verrühren mit absolutem Alkohol zu einem Krystallbrei erstarrt; es hat die Formel $FeS_2O_3 \,.\, 3\,Na_2S_2O_3 \,.\, 8\,H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Fe	7.11	7.03 pCt.
Na	17.58	17.13 »

Es ist in Wasser sehr leicht löslich und zersetzt sich sehr bald auch beim Aufbewahren im trockenen Zustande.

6. Mangansalze.

Das neutrale Manganthiosulfat wurde wie das Eisenoxydulsalz erhalten; es ist ebenfalls sehr leicht zersetzbar und hat die Formel

$$MnS_2O_3 . 5H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Mn	21.37	21.69 pCt.
S_2O_3	43.61	43.86 »

Beim Kochen der wässerigen Lösung zersetzt sich das Salz unter Abscheidung von Mangansulfür.

Jochum hat ein Mangannatriumdoppelsalz dargestellt, welches angeblich in stahlblauen Nädelchen krystallisirt; nach seiner Vorschrift wurde aber ein blassrosa gefärbtes Mangansalz erhalten, welches auch die von ihm angegebene Zusammensetzung

$$MnS_2O_3 . 2Na_2S_2O_3 . 16H_2O$$

besass.

7. Kobaltdoppelsalz.

Das von Jochum beschriebene Salz $5Na_2S_2O_3 . 2CoS_2O_3 . 25aq$ konnte nicht erhalten werden. Wurde eine Mischung von Kobaltchlorürlösung und Natriumthiosulfat mit Alkohol gefällt, so schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen war und beim Stehen im Exsiccator eine gummiartige, blaue Masse lieferte.

Die Analyse derselben ergab die Formel

$$CoS_2O_3 . 3Na_2S_2O_3 . 15H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Co	6.40	6.35 pCt.
Na	15.10	15.43 »
S_2O_3	48.56	48.74 »
H_2O	29.94	nicht bestimmt

8. Nickelsalze.

Es gelang nicht, ein dem Kobaltdoppelsalz analog zusammengesetztes Nickelsalz darzustellen. Nach der Vorschrift von Jochum wurde auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren stets ein ammoniakhaltiges Salz erhalten, dessen Analyse die Formel

$$NiS_2O_3 . 6NH_3 . 3H_2O$$

ergab.

	Berechnet	Gefunden
Ni	18.28	18.49 pCt.
NH_3	31.86	31.30 »
S_2O_3	34.91	34.60 »
H_2O	14.95	nicht bestimmt

Aachen, im October 1889.

474. G. Vortmann und C. Padberg: Ueber die Einwirkung des Schwefels auf einige Metallsalzlösungen.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die Bildung von Schwefelmetallen in geringer Menge beim Kochen von Metallsalzlösungen mit Schwefelblumen ist eine längst bekannte Erscheinung; in neuerer Zeit haben Senderens und Filhol [1]) diesbezügliche Versuche angestellt, welche ergaben, dass aus manchen Silbersalzen das Silber nahezu quantitativ als Sulfid gefällt wird, Kupferoxydsalze hingegen keine Veränderung erleiden. Nach älteren Angaben von Wicke [2]) und Parkmann [3]) bilden sich leicht Schwefelmetalle, wenn man in die Metallsalzlösungen mit dem Schwefel auch einen Draht des entsprechenden Metalls eintaucht oder reducirende Substanzen (schweflige Säure, Eisenvitriol) hinzufügt. Hierdurch erschien es wahrscheinlich, dass Oxydulsalze leichter in Sulfide umgewandelt würden, als Oxydsalze. In der That, kocht man eine Zinnchlorürlösung mit Schwefel, so wird, wie aus folgenden Versuchen ersichtlich ist, die Hälfte des vorhandenen Zinns als Sulfid gefällt, während die andere Hälfte als Chlorid in Lösung bleibt. Es wirkt hier der Schwefel also nicht bloss fällend, sondern auch oxydirend ein. Enthält die Zinnchlorürlösung viel freie Säure, welche die Fällung des Zinns als Sulfid verhindert, so wird alles Zinn in Zinnchlorid übergeführt und der zur Oxydation verwendete Schwefel entweicht als Schwefelwasserstoffgas.

5 g kryst. Zinnchlorür ($SnCl_2 . 2H_2O$), entsprechend 2.14 g Zinn, wurden in Wasser gelöst und 3 Stunden am Rückflusskühler mit Schwefel gekocht. Es entstand hierbei ein gelber Niederschlag von Zinnsulfid; eine Schwefelwasserstoffentwickelung war nicht bemerkbar. Nach dem Kochen wurde die Flüssigkeit filtrirt, das Filtrat auf 1 L verdünnt und in 100 ccm desselben das Zinn als Zinnoxyd bestimmt. Es wurden 0.1534 g SnO_2 = 0.126 g Zinn erhalten; im Filtrat waren mithin 1.26 g Zinn enthalten. In einem zweiten Versuch, zu welchem eine gleiche Menge Zinnchlorür genommen wurde, ergaben 100 ccm des auf 1 L verdünnten Filtrates 0.1326 g SnO_2 = 0.128 g Zinn. Die Gesammtmenge des in Lösung verbliebenen Zinns betrug also 1.28 g. In beiden Versuchen wurde mithin nahezu die Hälfte des angewandten

---

[1]) Compt. rend. 98, 152; 104, 175.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 82, 146.
[3]) Jahresberichte 1861, 129.

Zinns als Sulfid gefällt und lässt sich folgende Reactionsgleichung aufstellen:

$$2\,SnCl_2 + 2\,S = SnS_2 + SnCl_4.$$

In gleicher Weise wirkt der Schwefel auf Kupferchlorürlösung ein; wegen der Unlöslichkeit des Schwefelkupfers in Salzsäure wird schon in der Kälte, beim blossen Schütteln einer Kupferchlorürlösung mit Schwefelblumen, viel Schwefelkupfer gebildet. Auch hier wird nur die Hälfte des in Lösung befindlichen Kupfers gefällt, die andere Hälfte wird zu Chlorid oxydirt.

Eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür, welche 0.7245 g Kupfer enthielt, wurde mehrere Stunden mit Schwefelblumen gekocht, wobei ein schwarzer Niederschlag entstand. Hierauf wurde abfiltrirt und im Filtrate die Menge des gelösten Kupfers ermittelt, dieselbe betrug 0.3680 g. In einem zweiten Versuche blieben von 0.7245 g Kupfer 0.3654 g in Lösung. Es ergiebt sich aus diesen Versuchen, dass die Hälfte des Kupfers durch den Schwefel ausgefällt wurde und die Reaction nach der Gleichung:

$$Cu_2Cl_2 + S = CuS + CuCl_2$$

verläuft. Gleichzeitig muss der Schwefel auch in geringem Grade nur oxydirend eingewirkt haben, da, sowohl beim Zinn, als auch beim Kupfer, die Menge der in Oxydsalz umgewandelten Metalle ein wenig grösser ist, als jene der gefällten Metalle.

Kocht man eine wässerige Lösung von Quecksilberoxydulnitrat mit Schwefel, so entsteht ein schwarzer Niederschlag von Quecksilbersulfid, während die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit Quecksilberoxydsalz enthält.

10.8206 g kryst. Quecksilberoxydulnitrat, entsprechend 7.770 g Quecksilber, wurden mit Wasser und Schwefel 4 Stunden lang gekocht; hierauf wurde die Flüssigkeit abfiltrirt, das Filtrat auf 1 L verdünnt und in 100 ccm das in Lösung befindliche Quecksilber auf elektrolytischem Wege bestimmt. Es wurden 0.3870 g erhalten, mithin befanden sich im Filtrate 3.870 g Quecksilber.

In einem zweiten Versuche wurden 6.9725 g kryst. Quecksilberoxydulnitrat, entsprechend 4.981 g Quecksilber, angewandt und im Filtrate 2.405 g Quecksilber gefunden.

In beiden Fällen beträgt die Menge des in Lösung verbliebenen Quecksilbers nahezu die Hälfte von der zum Versuche angewandten Menge; die Einwirkung des Schwefels erfolgte mithin nach der Gleichung:

$$Hg_2(NO_3)_2 + S = Hg(NO_3)_2 + HgS.$$

Auch Quecksilberchlorür wird beim Kochen mit Wasser und Schwefel in geringer Menge in Schwefelmetall übergeführt, während

ein Theil als Chlorid in Lösung geht. Die Umwandlung ist aber wegen der Unlöslichkeit des Quecksilberchlorürs nur eine sehr unvollständige.

Wässerige Lösungen anderer Metallsalze, wie Mangan-, Eisen-, Nickel-, Zink-, Cadmiumsulfat, saure Lösungen von Chlorwismuth, Antimonchlorür, Arsensäure und arseniger Säure verändern sich beim Kochen mit Schwefel nicht. Unlösliche Silberverbindungen, wie Chlor-, Brom- und Jodsilber, schwärzen sich beim Kochen mit Wasser und Schwefel, wie dies auch Senderens und Filhol beobachteten, gar nicht oder nur ganz wenig.

Aachen, im October 1889.

---

475. G. Vortmann und E. Morgulis: Ueber Mercuri-Kobaltammoniumsalze.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Die Lösungen der Quecksilberdoppelsalze der Kobaltammoniumchloride geben auf Zusatz von Kali- oder Natronlauge roth gefärbte pulverige Niederschläge, welche die Bestandtheile des angewandten Doppelsalzes, jedoch in anderem Mengenverhältnisse enthalten. Die Analyse ergab, dass dieselben als Kobaltammoniumverbindungen betrachtet werden können, in welchen der Wasserstoff des Ammoniaks zum Theil durch die einwerthigen Gruppen —Hg . Cl oder —Hg . OH ersetzt wurde. In letzterem Falle kann man sie auch als wasserhaltige dem »weissen Präcipitat« entsprechende Verbindungen auffassen, in welchen das Quecksilber die Stelle von 2 Atomen Wasserstoff im Ammoniak einnimmt. Diese Quecksilberverbindungen zersetzen sich leicht sowohl im feuchten, als auch im trockenen Zustande und zwar nimmt die Zersetzbarkeit in dem Maasse zu, als die Menge des Ammoniaks im Molekül abnimmt, so dass die Luteosalze beständiger sind, als die Salze der Decaminreihe, diese beständiger als jene der Octaminreihe.

1. Luteokobaltsalze.

Fällt man eine wässerige Lösung des Doppelsalzes $Co_2(NH_3)_{12}Cl_6 . 6HgCl_2$ oder der gemischten Lösungen von 1 Gewichtstheil Luteokobaltchlorid und 3 Gewichtstheilen Quecksilberchlorid mit Natronlauge, so erhält man einen hellroth gefärbten, anfangs flockigen, dann

pulverig werdenden Niederschlag. Dieser hat je nach der Menge der angewandten Natronlauge eine verschiedene Zusammensetzung. Nimmt man auf 1 Molekül Luteosalz und 6 Moleküle Quecksilberchlorid auch 6 Moleküle Natriumhydroxyd, so erhält man ein Salz von der Formel:

$$Co_2N_{12}H_{28}\left\{\begin{matrix}(HgCl)_6\\(HgOH)_2\end{matrix}\right\}.Cl_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	4.94	5.0 pCt.
Quecksilber	67.44	67.95 »
Ammoniak	8.60	8.5 »
Chlor	17.91	18.44 »

Verreibt man dieses Salz mit Natronlauge oder wendet man gleich bei der Darstellung einen Ueberschuss derselben an, so entsteht das Salz $Co_2N_{12}H_{28}.(HgOH)_6.Cl_6$.

	Berechnet	Gefunden	
Quecksilber	70.73	70.8	71.12 pCt.
Chlor	9.39	9.4	— »

Beide Verbindungen sind hellroth gefärbt und zersetzen sich in feuchtem Zustande bald unter Ammoniakabgabe und Braunfärbung und zwar ist das zweite Salz leichter zersetzbar, als das erstere. Beim Aufbewahren im trockenen Zustande halten sie sich mehrere Tage unverändert. Durch verdünnte Salzsäure werden sie unter Rückbildung des ursprünglichen Doppelsalzes leicht gelöst.

Fällt man eine Lösung von gleichen Gewichtstheilen Luteokobalt- und Quecksilberchlorid mit überschüssiger Natronlauge, so entsteht ein Salz von der Zusammensetzung: $Co_2N_{12}H_{32}.(HgOH)_4.Cl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	8.02	8.8 pCt.
Quecksilber	54.72	57.03 »
Chlor	14.53	14.8 »

Dieses bildet ein schön roth gefärbtes Pulver und ist beständiger, als die vorstehend beschriebenen Salze.

Es ist merkwürdig, dass in keinem Falle eine Verbindung erhalten werden konnte, welche auf 2 Atome Kobalt 6 Atome Quecksilber enthält, stets wurden Salze mit 8 oder 4 Atomen Quecksilber erhalten. Wurde, wie bei der Darstellung des ersten Salzes genau das Verhältniss von 1 Molekül Luteosalz und 6 Molekülen Quecksilberchlorid eingehalten, so verblieb nach der Fällung ein Theil des Luteosalzes in Lösung.

2. Purpureokobaltdecaminsalze.

1 Molekül Purpureokobaltchlorid und 6 Moleküle Quecksilberchlorid wurden in Wasser gelöst und mit 6 Molekülen Natriumhydroxyd

gefällt. Der Niederschlag ist flockig, dunkelroth gefärbt und besitzt folgende Zusammensetzung:

$$Co_2N_{10}H_{22}\left\{\begin{matrix}(HgCl)_6\\(HgOH)_2\end{matrix}\right\}.Cl_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	5.01	5.10 pCt.
Quecksilber	68.42	68.08 »
Chlor	18.17	16.51 »

Wendet man zur Fällung einen Ueberschuss an Natronlauge an, so hat der Niederschlag die Zusammensetzung:

$$Co_2N_{10}H_{22}.(HgOH)_6.Cl_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	5.26	5.25 pCt.
Quecksilber	71.81	71.52 »
Chlor	9.53	9.0 »

3. Roseokobaltdecaminsalze.

Bei Anwendung von 1 Molekül (1 Gewichtstheil) Roseokobaltchlorid, 6 Molekülen (3 Gewichtstheilen) Quecksilberchlorid und 6 Molekülen Natriumhydroxyd wurde ein violettrother Niederschlag erhalten. Die Formel desselben ist: $Co_2N_{10}H_{24}(HgOH)_6.Cl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	6.53	6.01 pCt.
Quecksilber	66.82	66.25 »
Ammoniak	9.48	8.9 »
Chlor	11.83	11.00 »

Bei Anwendung von überschüssiger Natronlauge besitzt der Niederschlag die Formel: $Co_2N_{10}H_{24}.(HgOH)_6Cl_4.(OH)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Quecksilber	68.22	70.63 pCt.
Chlor	6.67	7.1 »

Beide Salze zersetzen sich sehr rasch; sie lösen sich in verdünnten Säuren leicht unter Bildung von Doppelsalzen.

4. Purpureokobaltoctaminsalze.

Das Purpureokobaltoctaminchlorid bildet mit Quecksilberchlorid bei der Fällung mit Alkalien drei Verbindungen, in welchen auf 2 At. Kobalt, 8 At. Quecksilber enthalten sind, selbst wenn die Fällung bei Anwesenheit überschüssigen Kobaltsalzes vorgenommen wird. Fällt man die Lösung von 1 Mol. Kobaltsalz und 6 Mol. Quecksilberchlorid mit 6 Mol. Natriumhydroxyd, so entsteht das Salz

$$Co_2N_8H_{16}\left\{\begin{matrix}(HgCl)_4\\(HgOH)_4\end{matrix}\right\}.Cl_6.$$

	Berechnet	Gefunden
Quecksilber	70.57	70.29 pCt.
Chlor	15.61	15.60 »

Wird die Natronlauge im Ueberschuss angewandt, so erhält man das Salz $Co_2N_8H_{16}.(HgOH)_8.Cl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Quecksilber	72.93	75.20 pCt.
Chlor	9.68	10.28 »

Nimmt man gleiche Gewichtstheile Kobaltsalz und Quecksilberchlorid, also auf 1 Mol. des ersteren etwa 2 Mol. des letzteren, so entsteht bei der Fällung mit überschüssiger Natronlauge das Salz

$$Co_2N_8H_{16}.(HgOH)_8.Cl_4.(OH)_2.$$

	Berechnet	Gefunden
Quecksilber	74.18	74.43 pCt.
Chlor	6.56	6.69 »

5. Roseokobaltoctaminsalze.

Unter denselben Umständen, wie das Purpureokobaltoctaminchlorid, giebt auch das Roseosalz drei verschiedene Verbindungen, welche auf 2 At. Kobalt ebenfalls 8 At. Quecksilber enthalten. Die erste derselben entsteht, wenn auf 1 Mol. Roseosalz 6 Mol. Quecksilberchlorid und 6 Mol. Natriumhydroxyd angewandt werden; sie hat die Formel $Co_2N_8H_{16}\left\{\begin{matrix}(HgCl)_6\\(HgOH)_2\end{matrix}\right\}.Cl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	5.09	5.00 pCt.
Quecksilber	69.46	69.34 »
Chlor	18.44	18.22 »

Das zweite Salz bildet sich, wenn überschüssige Natronlauge zur Fällung verwendet wird; die Zusammensetzung ist dieselbe, wie beim Purpureosalz, $Co_2N_8H_{16}.(HgOH)_8.Cl_6$.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	5.34	5.09 pCt.
Quecksilber	72.93	72.32 »
Chlor	9.68	9.1 »

Das dritte Salz entsteht bei Anwendung gleicher Gewichtstheile Roseosalz und Quecksilberchlorid und besitzt die Formel:

$$Co_2N_8H_{16}(HgOH)_8.Cl_4.(OH)_2.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	5.44	5.10 pCt.
Quecksilber	74.18	73.40 »
Chlor	6.56	5.10 »

Diese Roseokobaltquecksilberverbindungen sind violettroth gefärbt; sie zersetzen sich schon bei gewöhnlicher Zimmertemperatur sehr rasch, so dass bei ihrer Darstellung die Lösungen in einer Kältemischung abgekühlt werden müssen, was auch bei der Bereitung der entsprechenden Purpureokobaltsalze nothwendig ist.

Die Untersuchung der vorstehend beschriebenen und anderer diesen ähnlichen Verbindungen wird fortgesetzt.

Aachen, im October 1889.

---

476. G. Vortmann und O. Blasberg: Zur Kenntniss der Kobaltoctaminsalze.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 15. October.)

Von den Kobaltammoniumverbindungen, welche 8 Moleküle Ammoniak auf 2 Atome Kobalt enthalten, sind mehrere Reihen bekannt, die sich durch ihre Eigenschaften wesentlich von einander unterscheiden. Zwei derselben bieten viel Aehnlichkeit mit den Roseo- und Purpureodecaminsalzen und wurden desshalb als Roseo- und Pupureokobaltoctaminsalze bezeichnet. Die Chloride enthalten 2 Moleküle fester gebundenes Wasser, welches 2 Moleküle Ammoniak der Decaminreihen vertritt:

Roseosalz:	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6 . 2H_2O$	$Co_2(NH_3)_8 . (H_2O)_2 . Cl_6 . 2H_2O$
Purpureosalz:	$Co_2(NH_3)_{10}Cl_6$	$Co_2(NH_3)_8 . (H_2O)_2 . Cl_6$
	Decaminreihen	Octaminreihen.

Sowohl in der Decaminreihe, als auch in der Octaminreihe lassen sich das Roseo- und Purpureosalz in einander überführen. Die dritte Reihe bilden die Praseokobaltsalze, von denen bisher nur wenige bekannt sind. Das Praseokobaltchlorid ist mit dem Purpureokobaltoctaminchlorid isomer und können beide leicht in einander übergeführt werden. Ausser diesen gesättigten, sechssäurigen Verbindungen sind noch basische oder viersäurige Octaminsalze bekannt, welche zwei neue Reihen bilden, deren Salze mit einander isomer sind. In die erste derselben gehören die Fuskokobaltsalze, von der zweiten ist bisher nur das Sulfat bekannt gewesen, welches von Jörgensen und

fast gleichzeitig von Einem von uns aufgefunden wurde. Diese beiden Reihen viersäuriger Salze lassen sich nicht in einander überführen.

Vorliegende Arbeit wurde in der Absicht ausgeführt, unsere Kenntniss von den Octaminsalzen durch Darstellung neuer Verbindungen zu erweitern und festzustellen, in welcher Beziehung die Reihen mit 4 Säureradicalen im Molekül zu den anderen Reihen der Octaminsalze stehen. Es hat sich hierbei ergeben, dass die gesättigten Octaminsalze ebenfalls Verbindungen geben, welche den von Jörgensen eingehend untersuchten Nitrato-, Sulfato-, Chloro- u. s. w. Purpureosalzen der Decaminreihe entsprechen; doch hat es den Anschein, als ob in den Octaminsalzen nicht zwei, sondern vier Säureradicale fester gebunden sind, als die übrigen. Es ergiebt sich dies schon aus der Betrachtung der von Gibbs im Jahre 1874 dargestellten Verbindungen, welche als Nitrito-Octaminsalze $(NO_2)_4 . Co_2 (NH_3)_8 . X_2$ aufgefasst werden können.

Was die Darstellung der gesättigten Octaminsalze anbetrifft, so wurde zuerst [1]) vom Kobaltoxydulcarbonat ausgegangen; später [2]) wurde Purpureokobaltdecaminchlorid angewandt, welches beim Eindampfen seiner ammoniakalischen Lösung mit viel Ammoniumcarbonat in Octaminsalz übergeht. Wir haben nun gefunden, dass man auch direct von Kobaltoxydulsalzen ausgehen kann. Man löst Kobaltnitrat, -sulfat oder -chlorür in wenig Wasser auf und giesst die Lösung in eine concentrirte, mit starkem Ammoniak versetzte Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat; es bildet sich hierbei eine schön violettroth gefärbte Flüssigkeit, durch welche man, behufs Oxydation des Kobaltsalzes, mehrere Stunden in der Kälte einen mässigen Luftstrom einleitet. Nach beendigter Oxydation dampft man die Flüssigkeit im Wasserbade auf einen kleinen Rest ein und lässt dann die Octaminsalze auskrystallisiren.

Bei der Oxydation der ammoniakalischen Lösung entstehen zunächst Kobaltdecaminsalze, welche erst beim Eindampfen in Salze der Octaminreihe übergehen. Die Decaminsalze scheiden sich auch bisweilen, wenn die Salzlösung concentrirt ist, in Krystallen aus. Sie sind keine reinen Carbonate, sondern Nitrato-, Sulfato- oder Chlorocarbonate. Die Löslichkeit ist beim Nitratocarbonat geringer, als bei den anderen Salzen und scheidet es sich daher leicht in Krystallen ab; das Sulfatocarbonat konnte nur schwer, durch Fällung mit Alkohol, erhalten werden, während das Chloridcarbonat nicht dargestellt werden konnte. Die Zusammensetzung des Nitratocarbonates ist folgende:

$$Co_2(NH_3)_{10}(NO_3)_2 . (CO_3)_2 . 2H_2O .$$

---

[1]) Diese Berichte X, 154, 1451.

[2]) Diese Berichte XV, 1890.

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	20.68	20.74	20.70 pCt.
Ammoniak	30.01	29.31	29.47 »
Kohlensäure (CO_3)	21.12	21.20	20.93 »
Salpetersäure (NO_3)	21.84	20.49	— »

Das Sulfatocarbonat enthält weniger Kohlensäure und besitzt die Formel:

$$Co_2(NH_3)_{10}(SO_4)_2 . CO_3 . 4H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	19.19	18.98 pCt.
Ammoniak	27.35	27.61 »
Schwefelsäure	31.38	29.47 »
Kohlensäure	9.80	nicht bestimmt.
Wasser	11.76	10.51 pCt.

Die beim Eindampfen der oxydirten ammoniakalischen Kobaltlösung auskrystallisirenden Octaminsalze enthalten ebenfalls zweierlei Säureradicale; das Nitratocarbonat ist auch hier weniger löslich, als das Sulfatocarbonat, während das Chloridcarbonat wegen seiner Löslichkeit nur schwer zur Krystallisation gebracht werden kann. Das Nitratosalz bildet kleine kirschrothe Krystalle und besitzt die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8(NO_3)_2 . (CO_3)_2 . H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	22.77	22.83	22.76 pCt.
Ammoniak	26.44	26.40	26.34 »
Kohlensäure (CO_3)	23.25	24.57	24.65 »
Salpetersäure (NO_3)	24.05	23.31	— »
Wasser	3.49	3.72	3.59 »

Bei Anwendung von Kobaltsulfat wurden zwei Sulfatocarbonate der Octaminreihe erhalten. War die Menge des beim Eindampfen der oxydirten ammoniakalischen Kobaltlösung zugesetzten Ammoniumcarbonats zu gering, so erstarrte die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem aus feinen, langen Nadeln bestehenden Krystallbrei. Diesem Salz kommt folgende Formel zu:

$$Co_2(NH_3)_8 . (SO_4)_2 . CO_3 . 4H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	20.33	19.83 pCt.
Ammoniak	23.60	24.02 »
Schwefelsäure (SO_4)	33.24	32.16 »
Kohlensäure (CO_3)	10.38	— »
Wasser	12.46	11.35 »

Hat man jedoch einen genügenden Ueberschuss von Ammoniumcarbonat angewandt, so scheiden sich beim Erkalten lange, dunkelroth

gefärbte, prismatische Krystalle ab, deren Analyse folgende Zusammensetzung ergab:

$$Co_2(NH_3)_8 . SO_4 . (CO_3)_2 . 3H_2O$$ [1]).

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	22.42	22.46	22.51	pCt.
Ammoniak	26.03	25.86	26.03	»
Kohlensäure (CO_3)	22.90	23.61	—	»
Schwefelsäure (SO_4)	18.33	18.73	—	»
Wasser	10.31	10.29	10.76	»

Wie das Sulfat verhält sich auch das Kobaltchlorür; bei diesem konnte jedoch nur das Salz

$$Co_2(NH_3)_8 Cl_4 . CO_3 . 2H_2O$$

aus der ganz concentrirten Lösungen in Form krystallinischer Krusten erhalten werden.

	Berechnet	Gefunden		
Kobalt	23.89	24.45	24.74	pCt.
Ammoniak	27.74	28.45	—	»
Kohlensäure (CO_3)	12.20	nicht bestimmt		»
Chlor	28.84	28.17	26.78	»
Wasser	7.32	7.72	—	»

Das Salz

$$Co_2(NH_3)_8 Cl_2 . (CO_3)_2 + H_2O$$

wurde durch Erhitzen des oben beschriebenen Nitratocarbonats mit concentrirter Salmiaklösung und Ausfällung durch Alkohol erhalten.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	25.38	24.57 pCt.
Ammoniak	29.47	38.50 »
Kohlensäure (CO_3)	25.92	nicht bestimmt.
Chlor	15.32	17.23 pCt.
Wasser	3.89	2.80 »

Durch Austreibung der Kohlensäure aus dem Nitratocarbonat durch andere Säuren (Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure) können Salze erhalten werden, welche als Nitrato-Verbindungen angesehen werden können.

Nitratokobaltoctaminsulfat entsteht, indem man das Nitratocarbonat in der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure löst, zum Kochen erhitzt und dann durch Zusatz von Alkohol das Salz ausfällt; es hat die Formel: $Co_2(NH_3)_8 . (NO_3)_2 . (SO_4)_2 . 2H_2O$.

---

[1]) Dasselbe Salz wurde schon früher einmal (diese Berichte X, 1458) in Form kleiner Blättchen erhalten.

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	19.38	19.78	18.99 pCt.
Ammoniak	22.50	21.56	— »
Schwefelsäure (SO_4)	31.69	30.82	— »
Salpetersäure (NO_3)	20.47	nicht bestimmt	
Wasser	5.94	5.89	»

Lässt man die Schwefelsäure auf das Nitratocarbonat in der Kälte einwirken und fällt ohne vorher zu erwärmen mit Alkohol, so entsteht dasselbe Salz jedoch mit 4 Molekülen Krystallwasser.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	18.29	18.37 pCt.
Ammoniak	21.24	20.14 »
Schwefelsäure (SO_4)	29.92	29.54 »
Wasser	11.21	11.79 »

Bei der Fällung der Nitratocarbonatlösung mit concentrirter Salpetersäure in der Kälte erhält man das Nitratokobaltoctaminnitrat, $Co_2(NH_3)_8(NO_3)_2(NO_3)_4 . 2H_2O$, dessen Analyse bereits früher[1]) veröffentlicht worden ist.

Durch Fällung der Nitratocarbonatlösung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte wurde das Nitratokobaltoctaminchlorid dargestellt.

$$Co_2(NH_3)_8(NO_3)_2Cl_4 . 4H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	19.85	19.02 pCt.
Ammoniak	23.03	24.07 »
Chlor	23.96	22.80 »
Wasser	12.17	11.35 »

Das Nitratojodid bildet sich, wenn man eine Lösung des Nitratonitrats mit Jodkalium fällt; es hat die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8(NO_3)_2J_4 . 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Jod	55.07	54.77 pCt.

Ausser diesen Verbindungen wurden durch Fällung von neutralem Kobaltoctaminsulfat mit Brom- und Jodkalium Salze erhalten, welche als Bromo- und Jodopurpureooctaminsalze betrachtet werden können.

Bromokobaltoctaminsulfat, $Co_2(NH_3)_8 . Br_2 . (SO_4)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Brom	26.39	26.79 pCt.

Jodokobaltoctaminsulfat, $Co_2(NH_3)_8 . J_2 . SO_4)_2$.

	Berechnet	Gefunden
Jod	36.26	36.52 pCt.

[1]) Diese Berichte XV, 1893.

Bei der Fällung einer Purpureokobaltoctaminchloridlösung mit Jodkalium entstand ein braungefärbter, blättrig-krystallinischer Niederschlag von der Zusammensetzung $Co_2(NH_3)_8 . (H_2O)_2 . J_2 . Cl_4$.

	Berechnet	Gefunden
Jod	37.01	36.69 pCt.

Vor einigen Jahren[1]) beschrieb der Eine von uns ein Salz, welchem die Formel

$$Co_2(NH_3)_8(OH)_2 . (SO_4)_2 . 3H_2O$$

beigelegt wurde; dieses Salz ist in Wasser und verdünnter Schwefelsäure unlöslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit brauner Farbe auf. Erwärmt man die schwefelsaure Lösung, so geht das Salz in das normale, violett gefärbte Sulfat der Octaminreihe über. Dasselbe unlösliche Sulfat hat auch Jörgensen[2]) erhalten, nach einer vorläufigen Analyse fand er jedoch nur 2 Moleküle Krystallwasser in demselben. Wir haben das Salz mehrmals dargestellt und gefunden, dass es bei 100° nur 2 Moleküle Wasser abgiebt, das dritte Molekül entweicht erst gegen 140° C. Das Salz bildet entweder kleine sechsseitige Blättchen oder prismatische Kryställchen von schwarzbrauner, richtiger bräunlichvioletter Farbe; es löst sich in mässig concentrirter Salzsäure mit grünlichbrauner Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure als dunkelgrün gefärbtes Chlorid, durch Sublimatlösung vollständig als olivenbraunes Quecksilberdoppelsalz ausgefällt. Bisweilen besitzt das unlösliche Sulfat eine rothe Farbe (wie Roseokobaltdecaminsulfat) und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hellrother Farbe auf; die Zusammensetzung desselben ist aber dieselbe wie jene des dunkelbraun gefärbten Salzes, auch zeigt es gegen Salzsäure und Quecksilberchlorid dasselbe Verhalten. Die Analyse des unlöslichen Sulfates ergab die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8(OH_2) . (SO_4)_2 . H_2O + 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden	
Kobalt	22.00	22.13	22.48 pCt.
Ammoniak	25.54	25.26	— »
Schwefelsäure	35.97	36.11	35.50 »
Wasser (bei 100°)	6.74	6.85	6.53 »

Das entsprechende Chlorid wurde durch Auflösung des Sulfates in verdünnter Salzsäure und Fällung mit concentrirter Salzsäure erhalten; es ist ein dunkelgrünes Pulver und besitzt die Formel:

$$Co_2(NH_3)_8 . (OH)_2 . Cl_4 . 2H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
Chlor	30.44	29.82 pCt.

[1]) Monatsh. für Chem. 1885, VI, 412.
[2]) Journ. für prakt. Chemie 1885, N. F., 31, 70.

Durch Fällung der salzsauren Lösung des Sulfates mit Quecksilberchlorid und Platinchlorid wurden die betreffenden Doppelsalze erhalten.

Quecksilberdoppelsalz, $Co_2(NH_3)_8(OH_2) . Cl_4 . 2HgCl_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	12.08	12.62 pCt.
Quecksilber	41.20	40.89 »
Chlor	29.18	29.57 »

Platindoppelsalz, $Co_2(NH_3)_8(OH)_2 . Cl_4 . PtCl_4 . H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
Kobalt	14.98	14.33 pCt.
Platin	24.83	24.04 »
Chlor	36.16	35.98 »
Wasser	2.29	2.67 »

Es ergiebt sich mithin aus diesen Verbindungen, dass dieselben einer neuen Reihe von Octaminsalzen angehören, deren Radical $Co_2(NH_3)_8 . (OH)_2$ vierwerthig ist und zwei Hydroxylgruppen enthält, welche nicht durch Säureradicale ersetzt werden. Erst durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure tritt diese ein unter Bildung von Purpureokobaltoctaminsulfat.

Das mit dem braunen, in Wasser unlöslichen Sulfat isomere Fuskokobaltsulfat wurde nach der von dem Einen von uns angegebenen Methode[1]) dargestellt. Es lag die Vermuthung nahe, dass dasselbe ein basisches Salz der Roseooctaminreihe wäre. In der That nimmt es bei Behandlung mit verdünnten Säuren (Schwefel-, Salpeter-, Salzsäure) dieselben auf, es entstehen aber keine Octaminsalze, sondern es findet ein Zerfall des Moleküls statt, indem unter gleichzeitiger Bildung von Kobaltoxydulsalz, Verbindungen der Roseokobaltdecaminreihe entstehen.

Diese leichte Zersetzbarkeit der Fuskosalze macht es wahrscheinlich, dass in denselben das Ammoniak dieselbe Stellung einnimmt, wie in den Oxykobaltiaken, aus welchen sie ja auch entstehen. Da in diesen letzteren und den Fuskokobaltsalzen von dem Einen von uns vor einigen Jahren angenommen wurde, dass die Hydroxylgruppen direct mit dem Kobalt verbunden seien, wodurch der leichte Zerfall in Kobaltoxydulsalz zu erklären wäre, sind wir der Ansicht, dass in den übrigen beständigeren Kobaltoctaminsalzen sämmtliche sechs Affinitäten des Kobaltdoppelatoms mit Ammoniak direct in Verbindung stehen. In dem unlöslichen Sulfat könnte man, um seine Widerstandsfähigkeit gegen Säuren zu erklären, eine innere Anhydridbildung annehmen und seine Formel in folgender Weise

[1]) Monatsh. für Chem. 1885, VI, 418.

schreiben: $Co_2(NH_3)_8 . O . (SO_4)_2 . 2H_2O + 2aq$. Es würde, wie das Purpureokobaltoctaminchlorid 2 Moleküle Wasser enthalten, welche erst bei der beginnenden Zersetzung des Salzes entweichen. Welche Stellung diese 2 Moleküle Wasser im Molekül einnehmen und ob der Sauerstoff in diesen Fällen als vierwerthiges Element wirkt, wie dieses Jörgensen bei den Roseokobaltdecaminsalzen annimmt, darüber müssen weitere Versuche entscheiden.

Aachen, im October 1889.

---

477. J. Formánek: Beitrag zur Kenntniss des Rubeanwasserstoffs.

[Aus dem anorganischen Laboratorium der Kgl. techn. Hochschule zu Aachen]

(Eingegangen am 15. October.)

Gelegentlich einer qualitativen Analyse wurde bemerkt, dass bei längerem Einleiten von Schwefelwasserstoffgas in eine durch Cyankalium entfärbte ammoniakalische Kupferlösung die Flüssigkeit sich roth färbte; bisweilen schied sich nach längerem Stehen ein rother pulveriger Niederschlag aus, der, unter dem Mikroskop betrachtet, sich als krystallinisch erwies. Zur Darstellung dieses rothen Körpers verfährt man am Besten in folgender Weise: Man versetzt eine concentrirte Kupfervitriollösung mit Ammoniak, bis sich der zuerst entstandene Niederschlag eben gelöst hat; hierauf kühlt man die Lösung ab und tropft, unter fortwährendem Umrühren, eine concentrirte Cyankaliumlösung, bis zur Entfärbung der blauen Flüssigkeit, ein. Ein Ueberschuss an Cyankalium ist zu vermeiden, da dieses die Abscheidung des rothen Körpers beeinträchtigt. Man filtrirt nun von einem etwa gebildeten weissen Niederschlage ab und leitet in das Filtrat einen raschen Schwefelwasserstoffstrom ein. Die Flüssigkeit färbt sich bald gelb, dann roth und nach einiger Zeit scheiden sich kleine rothe Krystalle ab. Sobald die Flüssigkeit sich zu färben beginnt, muss man dieselbe gut abkühlen. Die abgeschiedenen Krystalle filtrirt man rasch ab, wäscht sie mit kaltem Wasser aus und krystallisirt sie aus Alkohol um.

In Wasser ist der rothe Körper schwer löslich, leicht hingegen in Alkohol, Aether und warmer Cyankaliumlösung; er enthält Kohlen-

stoff, Wasserstoff, Stickstoff und Schwefel. Beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder verdünnter Kalilauge zerfällt er in Oxalsäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff.

Die Elementaranalyse wurde durch Verbrennung mit Bleichromat ausgeführt; 0.2111 g Substanz ergaben 0.1532 g Kohlensäure und 0.0689 g Wasser. 0.2368 g Substanz wurden mit alkalischer Wasserstoffsuperoxydlösung oxydirt; bei der Fällung mit Chlorbaryum wurden 0.9206 g Baryumsulfat erhalten. Die procentische Zusammensetzung entspricht mithin derjenigen des Rubeanwasserstoffs,

$$NH_2 . CS . CS . NH_2.$$

	Berechnet	Gefunden
Schwefel	53.28	53.41 pCt.
Kohlenstoff	19.95	19.79 »
Wasserstoff	3.33	3.63 »
Stickstoff	23.44	23.17 »

Die Bildung des Rubeanwasserstoffs lässt sich in der Weise erklären, dass bei Zusatz von Cyankalium zur ammoniakalischen Kupferlösung zunächst Kaliumkupfercyanür entsteht, wobei Cyan frei wird, welches direct Schwefelwasserstoff, unter Bildung von Rubeanwasserstoff, aufnimmt.

Aachen, im October 1889.

---

478. Albert Hillringhaus: Ueber einige Derivate des β-Naphtylhydrazins.

(Eingegangen am 17. October.)

In dem letzt erschienenen Hefte der Annalen befindet sich eine Abhandlung von Friedrich Hauff[1]), in welcher derselbe eine Reihe von Derivaten des β-Naphtylhydrazins beschreibt. — Ich habe nun in den letzten beiden Semestern auf Veranlassung des Hrn. Privatdocenten Dr. M. Freund mit dem β-Naphtylhydrazin die Versuche wiederholt, welche Freund und Goldsmith[2]) vor einiger Zeit in der Phenylreihe durchgeführt haben. Unter den von mir hergestellten Verbin-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 253, 24.
[2]) Diese Berichte XXI, 2456.

dungen befindet sich das Acetylderivat, das Semicarbazid und das Sulfosemicarbazid, welche auch von Hauff gewonnen worden, sind und deren Gewinnungsweise ich kurz angeben möchte.

Acetyl-β-naphtylhydrazin, $C_{10}H_7.NH.NH.COCH_3$.

Lässt man 2 Moleküle der freien Basis auf 1 Molekül Essigsäureanhydrid einwirken, so bilden sich unter starker Wärmeentwicklung roth gefärbte Nadeln, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle farblos erhalten werden. Dieselben sind in heissem Wasser, Chloroform und Benzol ziemlich leicht löslich; der Schmelzpunkt wurde bei 167° gefunden.

Ber. für $C_{12}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 14.0	14.43 pCt.

β-Naphtylsemicarbazid, $C_{10}H_7NH.NH.CO.NH_2$.

Dieser Körper wurde durch Vermischen molecularer Mengen von salzsaurem Naphtylhydrazin und Kaliumcyanat in wässeriger Lösung gewonnen. Er bildet seideglänzende Blättchen, die in heissem Wasser schwer, in heissem Alkohol leicht löslich sind und bei 221° schmelzen.

Ber. für $C_{11}H_{11}N_3O$	Gefunden
N 20.89	20.76 pCt.

β-Naphtylsulfosemicarbazid, $C_{10}H_7.NH.NH.CS.NH_2$.

Dasselbe wurde durch 12stündiges Erhitzen von Rhodanammonium mit salzsaurem β-Naphtylhydrazin in alkolischer Lösung gewonnen. Die nach längerem Stehen ausgeschiedenen Krystalle wurden zur Entfernung des Chlorammoniums mit Wasser ausgezogen und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 204°. In Wasser ist der Körper so gut wie unlöslich.

Ber. für $C_{11}H_{11}N_3S$	Gefunden
N 19.35	19.46 pCt.

Berlin. Chemische Abtheilung des pharmakologischen Instituts.

479. Charles F. Mabery: Eine neue Methode zur Darstellung von wasserfreiem Aluminiumchlorid.

(Eingegangen am 7. August.)

Vor einiger Zeit, als ich mit verschiedenen Methoden der Darstellung von metallischem Aluminium experimentirte, bemerkte ich, dass Salzsäuregas sich mit diesem Metalle in Legirungen von Kupfer gänzlich verbindet, ohne das Kupfer anzugreifen. Sogar in ziemlich grossen Stücken der Legirung drang das Gas durch die ganze Masse, extrahirte alles Aluminium und liess das Kupfer in derselben Grösse und Form der Legirung, wie vorher, zurück. Wie bekannt ist, sind Legirungen von Kupfer und Aluminium, die weniger als 10 pCt. des Letzteren enthalten, sehr biegsam, aber wenn der Procentsatz bis auf 13 erhöht wird, so wird die Legirung sehr hart und ziemlich spröde, und über 14 pCt. ist sie so spröde, dass sie leicht zu pulverisiren ist.

Aluminium wird am raschesten extrahirt, wenn die Temperatur gerade unter dem Glühpunkt ist, aber wenn das Aluminium das Kupfer verlässt, so schmilzt das Letztere in grossen Klumpen zusammen, die schwierig aus der Retorte zu bekommen sind. Aber wenn eine kleine Quantität feiner Holzkohle mit der fein pulverisirten Legirung gemischt ist, kann das Aluminium ohne ein Zusammenschmelzen des Kupfers leicht extrahirt werden.

Bei meinen ersten Versuchen wurde eine Graphitretorte, 3 Fuss lang und 8 Zoll im Durchmesser, mit 30 Pfund einer Legirung, die 15 bis 40 pCt. Aluminium enthielt, beschickt. An einem Ende der Retorte war eine Röhre für den Eintritt des gut getrockneten Salzsäuregases und am andern Ende eine Röhre aus Thon angebracht, die in eine Vorlage führt, um das Chlorid zu condensiren, und der Wasserstoff wurde durch eine Röhre entfernt. Die Retorte wurde von Feuerbacksteinen umgeben und über einer Feuerung so angebracht, dass die Flamme sie umschloss und eine beliebige Temperatur erreicht werden konnte.

Eine Retorte und Vorlage aus Thon, ähnlich der im Deville-Process gebrauchten, könnte man auch anwenden oder mehrere Retorten, um eine grössere Quantität herzustellen.

Da es nicht schwierig ist, Legirungen, welche reich an Aluminium und frei von Eisen sind, herzustellen, so kann nach dieser Methode Aluminiumchlorid frei von Wasser, Eisen und Silicium hergestellt werden, und bei dem niedrigen Preise der Kupferaluminiumlegirung ist auf diese Weise eine billige Fabrication des Chlorids gegeben.

480. Charles F. Mabery und Albert W. Smith: Ueber einige substituirte Akryl- und Propiolsäuren.

(Eingegangen am 7. August.)

Wenn $\alpha\beta$-Dichlorakrylsäure in Schwefelkohlenstoff gelöst und trockenes Chlor durch die Lösung im Sonnenlichte geleitet wird, entstehen in 3—4 Stunden Krystalle eines Additionsproductes und in 5 Stunden ist die Reaction vollendet. Der krystallinische Körper wird leicht durch Pressen zwischen Filtrirpapier und durch Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff und Chloroform gereinigt. Er ist weniger löslich in kaltem als in heissem Schwefelkohlenstoff und Chloroform und ziemlich löslich in Wasser. Nach wiederholter Krystallisation aus Chloroform blieb der Schmelzpunkt constant bei 76°. Wenn langsam aus einer Lösung krystallisirt, erhält man grosse rhombische Krystalle.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_3Cl_4O_2H_2$	Gefunden
C	16.98	17.34 pCt.
H	0.94	1.11 »
Cl	66.98	66.86 »

Die Zusammensetzung wurde noch weiter durch die Darstellung folgender Salze festgestellt:

Tetrachlorpropionsaures Baryum. Dieses Salz wurde durch Neutralisation einer kalten wässrigen Lösung der Säure und Verdunsten derselben bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Das Salz bildet längliche wasserfreie Prismen und zersetzt sich beim Erhitzen seiner wässrigen Lösung.

Das lufttrockne Salz bleibt constant über Schwefelsäure.

	Ber. für $Ba(C_3HCl_4O_2)_2$	Gefunden.
Ba	24.51	24.42 pCt.

Tetrachlorpropionsaurer Kalk. Dieses Salz wurde durch Neutralisation der wässrigen Lösung der Säure und Verdunsten der filtrirten Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Es krystallisirt in wasserfreien Nadeln.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab:

	Ber. für $Ca(C_3HCl_4O_2)_2$	Gefunden
Ca	8.66	8.25—8.73 pCt.

Tetrachlorpropionsaures Silber. Das Silbersalz ist so leicht zersetzbar, dass, wenn eine wässrige Lösung desselben erhitzt wird, es sich unter der Bildung von Silberchlorid zersetzt. Dasselbe wird

hergestellt, indem man salpetersaures Silber einer wässrigen Lösung der Säure hinzufügt. Das Trocknen des Salzes muss im Dunkeln geschehen.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $Ag(C_3HCl_4O_2)$	Gefunden
Ag	33.86	33.35 pCt.

Tetrachlorpropionsaures Kalium. Dieses Salz bildet tafelartige Krystalle.

Die Analyse des über Schwefelsäure getrockneten Salzes ergab:

	Ber. für $Ka(C_3HCl_4O_2)$	Gefunden
Ka	15.62	14.86 pCt.

Bromdichlorpropionsäure [1]). Wenn $\alpha\beta$-Dichlorakrylsäure einige Stunden in einer zugeschmolzenen Röhre mit rauchender Bromwasserstoffsäure (60 pCt. Bromwasserstoff) auf 110—120° erhitzt wird, entsteht unter theilweiser Zersetzung ein Additionsproduct.

Das Product wird abfiltrirt und durch Pressen mit Filtrirpapier und Krystallisation aus Schwefelkohlenstoff gereinigt. Mit Wasser, in welchem es beim Erhitzen ziemlich löslich ist, giebt es eine ölige Substanz; in heissem Schwefelkohlenstoff ist es leicht löslich, aber nur wenig bei 0°. Es bildet schiefe Prismen, die bei 75—76° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_3HCl_2BrO_2$	Gefunden
C	16.21	16.18 pCt.
H	1.30	1.06 »
Br + Cl	68.01	67.70 »

Chlorbromoxyakrylsäure. Diese Säure bildet sich, wenn man Brompropiolsäure in einer wässrigen Lösung von unterchloriger Säure löst und die Lösung längere Zeit im Dunkeln stehen lässt. Das Additionsproduct scheidetsich als ein Oel ab, welches, wenn es vom Wasser getrennt wird, erstarrt. Manchmal erhält man die Säure als einen festen Körper. Sie ist leicht löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus der Lösung wenn dieselbe auf 0° abgekühlt wird. Die reine Säure schmilzt bei 104—105°. Mit salpetersaurem Silber giebt sie ein Silbersalz, das in Salpetersäure löslich ist und sich leicht beim Erhitzen in einer wässrigen Lösung zersetzt.

Die Analyse ergab:

	Ber. für $C_3H_2BrClO_3$	Gefunden
Br + Cl	54.83	55.39 pCt.

Diese Säure werden wir noch weiter untersuchen.

[1]) Die Salze dieser Säure wurden nicht untersucht.

481. C. Liebermann: Ueber das Cinnamylcocaïn der Cocablätter.

(Eingegangen am 18. October.)

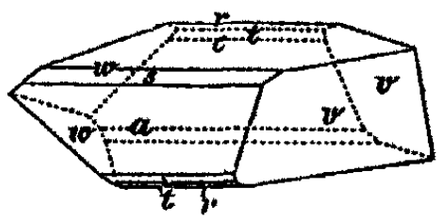
Anmerkungsweise habe ich[1]) bereits mitgetheilt, dass es Hrn. Dr. F. Giesel gelungen ist, das Cinnamylcocaïn, welches ich als Bestandtheil der amorphen Nebenbasen des Cocaïns schon vor längerer Zeit[2]) prognosticirt, dann aber synthetisch aus dem Ecgonin[3]) aufgebaut hatte, jetzt auch aus den Nebenalkaloïden der Cocablätter direct zu isoliren. Eine von Dr. Giesel mir übersandte schöne Probe dieses Cinnamylcocaïns gab mir Gelegenheit, obwohl Dr. Giesel es bereits nach seinen Eigenschaften, Schmelzpunkt, Spaltung, Aussehen, Löslichkeit, mit meinem synthetischen genügend identificirt hatte, den Identitätsnachweis noch um einige scharfe Zahlen, namentlich Krystallmessungen zu vermehren, welche letzteren Hr. Dr. Fock auszuführen die Güte hatte. Bei der quantitativen Spaltung mittelst Säure ergab das natürliche Cinnamylcocaïn:

	Gefunden	Berechnet
Zimmtsäure	44.60	44.90 pCt.
Ecgonin	51.61	51.69 »

Ueber die Krystallmessungen theilt mir Hr. Dr. Fock Folgendes mit:

Natürliches Cinnamylcocaïn.

Die Krystalle aus der wässerigen Lösung waren bis zu 5 mm gross und glänzend und zeigten genau den kurz prismatischen Habitus (s. Fig.) der früher beschriebenen Krystalle von künstlichem Cinnamylcocaïn.



Neue Formen konnten an keinem der Präparate aufgefunden werden.

An der Identität des natürlichen Cinnamylcocaïns mit der früher beschriebenen gleich zusammengesetzten künstlichen Verbindung ist, wie die nachstehend angegebenen Messungen beweisen, nicht im geringsten zu zweifeln.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2251.
[2]) Diese Berichte XXI, 2355.
[3]) Diese Berichte XXI, 3372.

	Künstliches Cinnamylcocaïn	Natürliches Cinnamylcocaïn
$a:c = (100):(001)$	$= 84^0\ 20'$	$84^0\ 41'$
$a:s = (100):(101)$	$= 42^0\ 35'$	$42^0\ 20'$
$a:t = (\bar{1}00):(\bar{3}01)$	$= 19^0\ —$	$18^0\ 49'$
$c:r = (001):(\bar{1}03)$	$= 18^0\ 20'$	$18^0\ 24'$
$w:w = (\bar{1}\bar{3}3):(1\bar{3}\bar{3})$	$= 79^0\ 8'$	$79^0\ 14'$
$v:v = (\bar{3}31):(33\bar{1})$	$= 80^0\ 20'$	$79^0\ 59'$

Ueberhaupt erscheint nach der Reindarstellung der einzelnen Alkaloïde, deren Isolirung aus den amorphen Basen jetzt sehr erleichtert. So theilt mir Hr. Dr. Giesel mit, dass er aus einer Portion von 8—10 kg der Letzteren, mit Leichtigkeit 1 kg Truxillin isoliren konnte. Man wird dadurch wohl auch bald zur Kenntniss der relativen Mengen gelangen, in denen die einzelnen Alkaloïde in den Cocablättern enthalten sind. Dies Verhältniss scheint übrigens bei Blättern verschiedener Herkunft ein recht variables zu sein.

---

482. Leo Sempotowski: Ueber isomere Derivate des Aethylbenzols.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Universität Rostock.]

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

Zur Darstellung einer grösseren Menge von Aethylbenzol benutzte ich die Friedel-Crafts'sche Synthese. Folgendes Verfahren giebt die beste Ausbeute: 1 Theil Aethylbromid wird mit $1^1/_2$ Theilen Benzol gemischt und nach und nach mit Aluminiumchlorid (15 pCt.) versetzt. Nach einer mehrtägigen Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur wird das Gemenge im Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt, bis keine merkliche Gasentwicklung mehr stattfindet. Das mit Wasser gereinigte, über Chlorcalcium getrocknete Reactionsproduct wird nach Entfernung des grössten Theils des noch unzersetzten Benzols durch Destillation in einem Kolonnenapparate der fractionirten Destillation unterworfen. Der Hauptantheil, das Aethylbenzol, siedet alsdann zwischen 133—135°, und die Ausbeute an demselben beträgt 33 pCt. des theoretischen. Ausserdem erhält man jedesmal als Nebenproduct noch zwei Antheile: der eine siedet um 180° und der andere über

210°. Die Menge des Aethylbenzols verhält sich zu derjenigen des ersten und zweiten Nebenproductes wie 10 : 3 : 1. Zunächst untersuchte ich die Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf Aethylbenzol.

Ich schicke für jeden der untersuchten Körper diejenige Constitutionsformel voraus, welche sich aus den später folgenden Resultaten als die richtige erwies.

p-Aethylbenzolsulfonsäure, $C_6H_4 . C_2\overset{1}{H}_5 . S\overset{4}{O}_3H$.

Das Aethylbenzol löst sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure nur schwer, in warmer und namentlich in rauchender Schwefelsäure löst es sich sehr leicht auf. Um die gleichzeitige Bildung zweier Sulfonsäuren zu vermeiden, war ich bestrebt, die Bedingungen zu finden, unter welchen nur eine Sulfonsäure entsteht. Folgendes Verfahren ergiebt die *p*-Sulfonsäure allein [1]), so dass keine Trennung von Isomeren erforderlich ist. Man erhitzt das Aethylbenzol bis zum Sieden und lässt allmählich ein gleiches Volumen concentrirter Schwefelsäure unter kräftigem Schütteln auf dasselbe einwirken. Die so erhaltene kalte, weingelbe Lösung wird vorsichtig mit wenig eiskaltem Wasser versetzt, und alsbald erstarrt sie zu einem farblosen Krystallbrei, der durch wiederholtes Absaugen von der anhaftenden Flüssigkeit befreit wird. Die *p*-Aethylbenzolsulfonsäure bildet farblose, lange, an der Luft zerfliessliche Nadeln, die sich zu fächerartigen Aggregaten vereinigen. Sie hat einen herben Geschmack und stark saure Reaction; in Wasser ist sie leicht löslich.

Die beim Absaugen erhaltene Flüssigkeit wurde auf etwa vorhandene Sulfonsäure geprüft, indem eine Probe mit Baryumcarbonat gesättigt wurde. Das vom Baryumsulfat abfiltrirte Salz war identisch mit dem Baryumsalz der festen *p*-Sulfonsäure, also war in der Mutterlauge keine andere Sulfonsäure vorhanden. Die Mutterlauge gab auch durch Einwirkung von Winterkälte noch etwas fester Säure.

Das Baryumsalz, $(C_6H_4 . C_2\overset{1}{H}_5 . S\overset{4}{O}_3)_2 Ba + H_2O$.

Es krystallisirt sehr leicht in farblosen, seideglänzenden, über 1 cm langen Nadeln, die sich zu Büscheln vereinigen. In kaltem Wasser ist es sehr schwer, in heissem leicht löslich.

1.5 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 160° erhitzt 0.051 g Wasser.

1.449 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0,667 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	27.02	27.07 pCt.
H_2O	3.43	3.40 »

[1]) cf. Constitution.

Das Calciumsalz, $(C_6H_4 . C_2^1H_5 . S\overset{4}{O}_3)_2 Ca$.

Es bildet farblose, stark silberglänzende Schuppen, die sich fettig anfühlen. Das Salz ist in kaltem Wasser löslicher als in heissem, so dass seine kalt gesättigte Lösung sich beim Kochen ausscheidet. Es krystallisirt ohne Krystallwasser.

Das Kupfersalz, $(C_6H_4 . C_2^1H_5 . S\overset{4}{O}_3)_2 Cu + 4^1/_2 H_2O$.

Das Salz bildet hellblaue, glänzende Blätter, die in Wasser leicht löslich sind. Ueber 170° erhitzt, zersetzt es sich.

1.172 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 170° erhitzt 0.1855 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	15.76	15.83 pCt.

Das Cadmiumsalz, $(C_6H_4 . C_2^1H_5 . SO_3)_2 Cd + 7 H_2O$.

Das Salz krystallisirt in sehr schön ausgebildeten, grossen, durchsichtigen, vierseitigen und stark glänzenden Tafeln, welche in Wasser leicht löslich sind.

1.765 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 150° erhitzt 0.352 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	20.07	19.94 pCt.

Das Kaliumsalz, $C_6H_4C_2H_5SO_3K + ^1/_2 H_2O$.

Das Salz bildet farblose, perlmutterglänzende Blätter, welche leicht löslich sind. Beim Erhitzen über 150° zersetzt es sich.

1.458 g des lufttrockenen Salzes gaben bei 140° getrocknet 0.055 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.86	3.77 pCt.

p-Aethylbenzolsulfamid, $C_6H_4 . C_2^1H_5 SO_2\overset{4}{N}H_2$.

Das durch Zusammenreiben von dem trockenen Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid gewonnene *p*-Aethylbenzolsulfonchlorid, welches eine gelbe, schwere ölige Masse bildet, wird mittelst concentrirten Ammoniaks in das Sulfamid übergeführt. Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, perlmutterglänzenden, flachen Prismen. Aus concentrirten Lösungen scheidet es sich leicht ölig ab und ist in Alkohol und Aether leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 109°.

Constitution der Aethylbenzolsulfonsäure.

Um zu ermitteln, ob in dem durch Versetzen mit Eiswasser erhaltenen Krystallbrei nur eine oder mehrere Sulfonsäuren enthalten seien, unterwarf ich die Lösung des Baryumsalzes einer sorgfältigen fractionirten Krystallisation, welche die Anwesenheit nur eines gleichartig

krystallisirenden Salzes feststellte. Weiter bestätigte sich das, als ich das zuerst auskrystallisirte Baryumsalz in das Kaliumsalz, ebenso die letzte, sechste Mutterlauge nach starkem Einengen in das Kaliumsalz überführte. Beide Kaliumsalze erzeugten dasselbe charakteristische Sulfamid mit dem Schmelzpunkte 109°; die Mutterlaugen der Salze gaben ebenfalls dasselbe Sulfamid. Nachdem so bewiesen war, dass nur eine Sulfonsäure vorlag, schritt ich zur Constitutionsbestimmung derselben mittelst Oxydation in der Kalischmelze. 20 g des getrockneten und gepulverten Kaliumsalzes wurden mit der 5 fachen Menge Aetzkali so lange geschmolzen, bis die ölige Aethylphenolkaliumschicht verschwand und sich eine homogene Masse bildete. Die mit Salzsäure angesäuerte Schmelze wurde mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung des Aethylphenols und der Oxysäure wurde mit kohlensaurem Ammonium behandelt, welches die Säure aufnahm. Das eingeengte Ammonsalz wurde mit Salzsäure versetzt, die abgeschiedene Säure von der anhaftenden Flüssigkeit abgesogen, in heissem Wasser gelöst und wiederholt umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der in platten, glänzenden Prismen krystallisirenden Säure lag bei 210°, ihre wässerige Lösung erzeugte mit Eisenchlorid einen gelben, amorphen Niederschlag, der im Ueberschusse des Fällungsmittels löslich war. Die Mutterlauge ergab ebenfalls Krystalle vom Schmelzpunkte 210°.

Es lag also die Paroxybenzoësäure vor und die untersuchte Sulfonsäure war die *p*-Aethylbenzolsulfonsäure.

p-Aethylphenol, $C_6H_4\overset{1}{C_2}H_5\overset{4}{O}H$.

Das aus dem *p*-äthylbenzolsulfonsauren Kalium durch die Kalischmelze dargestellte *p*-Aethylphenol ist fest und krystallisirt in farblosen, seideglänzenden, hygroskopischen, sehr langen Nadeln, welche sich zu Büscheln vereinigen oder eisblumenähnliche Gebilde zeigen. Das über Schwefelsäure getrocknete Phenol siedet constant bei 213 bis 214° und zeigt einen Schmelzpunkt von 45—46°, wobei es sich zu einer klaren, phenolartig riechenden, stark lichtbrechenden Flüssigkeit umwandelt. Mit Aether und Alkohol ist es in jedem Verhältniss mischbar, in Wasser ist sehr wenig löslich. Die wässerige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine violettgraue Färbung, mit Bromwasser einen gelblichweissen Niederschlag.

p-Aethylphenol-*m*-sulfonsäure, $C_6H_3\overset{1}{C_2}H_5\overset{3}{S}O_3H.\overset{4}{O}H$.

Um zu untersuchen, ob das *p*-Aethylphenol beim Sulfoniren je nach der Temperatur 2 Isomeren liefert, wurde ein Theil der reinen *p*-Aethylphenolkrystalle unter Eiskühlung mit einem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure gut durchgeschüttelt bis zur völligen Lösung, die eine goldgelbe Flüssigkeit darstellte. Es wurde das Baryumsalz

der Sulfonsäure dargestellt, welches charakteristische, sechsseitige, glänzende Tafeln bildete. Die fractionirte Krystallisation constatirte die Anwesenheit ein und desselben Salzes.

Ein anderer Teil des *p*-Aethylphenols wurde mit concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade mehrere Stunden erwärmt, die Lösung in das Baryumsalz übergeführt, welches jedoch dieselbe Krystallform besass und auch sonst genau dieselben Eigenschaften zeigte, wie das Salz der in der Kälte bereiteten Säure. Die freie Säure, welche aus dem Baryumsalze durch Ausfällen des Baryums mit Schwefelsäure gewonnen wurde, bildet einen röthlichen, phenolartig riechenden Syrup von stark saurer Reaction, welcher in Wasser leicht löslich ist. Mit Eisenchlorid erzeugt sie eine kornblumenblaue Färbung, die selbst bei sehr verdünnter Lösung auftritt. Dieselbe Reaction zeigen ihre Salze.

Das Baryumsalz, $(C_6H_3C_2^1H_5O^4HS^3O_3)_2Ba$.

Das Salz krystallisirt in farblosen, glänzenden, sechsseitigen, platten Tafeln, die in kaltem Wasser äusserst schwer, in heissem leicht löslich sind. Die Krystalle enthalten kein Wasser, zersetzen sich leicht unter Phenolgeruch schon bei 120°, geben mit neutraler Bleiacetatlösung einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Charakteristisch ist die Bildung eines unlöslichen, basischen Salzes beim Kochen mit Baryumhydrat.

1.372 g des lufttrockenen Salzes gaben 0.592 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.42	25.38 pCt.

Das Kaliumsalz, $(C_6H_3C_2^1H_5O^4H)$ mit $^3SO_3K$

Das Salz krystallisirt wasserfrei in feinen, seideglänzenden Nadeln, die sich netzartig vereinigen. Es ist leicht wasserlöslich und viel beständiger als das Baryumsalz.

Das Calciumsalz.

Es bildet farblose, glänzende Nadeln, die in Wasser leicht löslich sind.

Constitution der *p*-Aethylphenolsulfonsäure.

Es wurden 30 g des staubtrockenen Kaliumsalzes in der Kalischmelze oxydirt.

Die aus dem Ammonsalze, wie bei der Constitutionsbestimmung angegeben, abgeschiedene Säure wurde mit Aether ausgeschüttelt, der Aether abdestillirt, wobei ein Krystallbrei zurückblieb. Derselbe

wurde auf einer porösen Thonplatte getrocknet, in heissem Wasser gelöst, woraus die Säure in warzenähnlichen Gebilden auskrystallisirte. Sie war in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser leichter löslich; die wässerige Lösung gab mit Eisenchlorid eine stahlgrüne Färbung, die auf Zusatz von wenig Soda blau, auf Zusatz von mehr Soda bordeauxroth wurde. Mit neutralem Bleiacetat gab sie einen in Essigsäure löslichen Niederschlag. Ihr Ammonsalz gab mit Eisenvitriol eine schön violette Reaction. Der Schmelzpunkt der reinen Säure lag zwischen 197—198°. Es war also die Protocatechusäure entstanden und die beim Sulfoniren des *p*-Aethylphenols entstandene Säure ist die *p*-Aethylphenol-*m*-sulfonsäure.

In der Mutterlauge fand ich, nach Entfernung der Protocatechusäure mit Bleizucker und nach dem Entbleien des Filtrats durch Schwefelwasserstoff, kleine Mengen von Paroxybenzoësäure, die ich durch den Schmelzpunkt von 210° nachwies.

m-p-Dioxyäthylbenzol, $C_6H_3\overset{1}{C_2}H_5\overset{3}{O}H.\overset{4}{O}H$.

Das durch Schmelzen des *p*-äthylphenol-*m*-sulfonsauren Kaliums mit Aetzkali dargestellte Reactionsproduct gab beim Destilliren zwei Fractionen. Der grössere Antheil siedete nach sorgfältigem Fractioniren um 240° herum, der kleinere bei 295°. Beide Antheile erstarrten selbst bei —20° nicht und zeigten Phenolgeruch. Der primäre Antheil war sehr wenig wasserlöslich, der secundäre hingegen leichter. Die wässerige Lösung beider gab mit Eisenchlorid eine schön grüne Färbung, die auf Zusatz von Soda durch Blau in Bordeauxroth überging. Ich verwandelte das primäre Product in die Sulfonsäure und ihr Baryumsalz, welches mit Eisenchlorid eine violette Färbung zeigte. Beim stärkeren Eindampfen des Salzes begann sich die Lösung zu schwärzen und es trat ein starker Phenolgeruch auf; es war nicht möglich, das Salz zum Krystallisiren zu bringen. Das pulverartige Salz zeigte einen niedrigeren Baryumgehalt als das *p*-äthylphenol-*m*-sulfonsaure Baryum.

Der bei 295° siedende Antheil war ein an der Luft sich röthlich färbender Syrup. Folgende Reactionen: seine Löslichkeit in Wasser, die grüne Färbung der Lösung mit Eisenchlorid, welche durch allmählichen Zusatz von Soda durch Blau in Bordeauxroth überging, die bei der Oxydation resultirende Protocatechusäure wiesen auf das Vorhandensein des *m-p*-Dioxyäthylbenzols hin.

Der um 240° siedende Antheil war jedenfalls ein Gemenge von *p*-Aethylphenol und *m-p*-Dioxyäthylphenol, da bei seiner Oxydation Paroxybenzoësäure und Protocatechusäure entstanden.

Nachdem ich die hier beschriebenen Paraderivate des Aethylbenzols durch Ausgehen von der *p*-Aethylbenzolsulfonsäure erhalten

hatte, versuchte ich, auch die entsprechenden Verbindungen der Ortho- und Metareihe indirect zu gewinnen. Zu diesem Zweck stellte ich die Bromäthylbenzolsulfonsäuren dar und entbromte dieselbe.

Bromäthylbenzolsulfonsäuren.

Zunächst bromirte ich das Aethylbenzol. Ich liess im Dunklen 1 Gewichtstheil Aethylbenzol, $1^1/_2$ Gewichtstheil Brom und 1 pCt. Jod auf einander einwirken, indem ich das Brom tropfenweise unter Umschütteln zu dem jodhaltigen Aethylbenzol hinzufügte, welches durch Eis gekühlt wurde. Das mit verdünnter Natronlauge und Wasser gewaschene, mit Wasserdämpfen übergetriebene, getrocknete Reactionsproduct wurde destillirt. Das zwischen 198—204° übergehende Destillat war farblos, stark lichtbrechend und roch anisartig. Ich oxydirte 30 g des Rohproducts mit Kaliumpermanganat (80 g im Liter) und constatirte, wie schon Schramm [1]) gefunden, in dem Oxydationsproduct die Anwesenheit von Bromdracylsäure, die bei 248° schmolz, und von *o*-Brombenzoësäure, (Bromsalylsäure) die bei 147° schmolz, folglich war ein Gemisch von *p*-Brom- und *o*-Bromäthylbenzol vorhanden. Als Nebenproduct erhielt ich bei der Bromirung geringe Mengen eines um 250° siedenden, unangenehm riechenden Oels, welches voraussichtlich ein Dibromäthylbenzolgemenge war.

Um das Gemenge der Bromäthylbenzole zu trennen, wandte ich folgendes Verfahren an. Das bromirte Aethylbenzol wurde bis zum Sieden erhitzt und nach und nach mit $1^1/_2$ Volumen rauchender Schwefelsäure unter Umschütteln versetzt, bis völlige Lösung erfolgte. Das durch eiskaltes Wasser abgeschiedene ölige Sulfonsäuregemenge wurde in Wasser gelöst und in das Baryumsalz übergeführt. Das Salz wurde einer genauen, fractionirten Krystallisation unterworfen, welche die Anwesenheit zweier [2]), ganz verschiedener Salze zeigte, deren Constitution ich gleich angebe.

o-Bromäthylbenzol-*m*-sulfonsaures Baryum,

$$C_6H_3\overset{1}{C_2}H_5\overset{2}{Br}\overset{3\text{ od. }5}{S}O_3)_2Ba + 3H_2O.$$

Das Salz krystallisirt zuerst aus der heissen, mässig eingedampften Salzlösung in grossen, farblosen, glänzenden Tafeln, die in heissem Wasser leicht, in kaltem sehr schwer löslich sind. Es entsteht in viel geringerer Menge als das zweite Salz.

a) 0.9145 g Salz gaben beim Trocknen auf 160° 0.0685 g Wasser; 0.8460 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.2965 g Baryumsulfat.

b) 1.103 g Salz gaben auf 160° erhitzt 0.081 g Wasser; 1.022 des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.565 g Bromsilber.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1272.

[2]) cf. Constitution.

	Berechnet	Gefunden a	b	
H_2O	7.51	7.49	7.34	pCt.
Ba	20.60	20.61	—	»
Br	24.06	—	23.53	»

Das Kaliumsalz, $C_6H_3C_2^1H_5Br^2S^3O_3K + \frac{1}{2}H_2O$.

Es krystallisirt in farblosen, glänzenden Blättern, die in Wasser leicht löslich sind.

0.422 g Salz gaben auf 140° erhitzt 0.0125 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	2.89	2.96 pCt.

o-Bromäthylbenzol-*m*-sulfamid, $C_6H_3C_2^1H_5Br^2S^3O_2NH_2$.

Dasselbe krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden Prismen, die bei 104—105° schmelzen.

o-Bromäthylbenzol, $C_6H_4C_2^1H_5Br^2$.

Das trockene Kaliumsalz wurde in einem zugeschmolzenen Rohre mit concentrirter Salzsäure 4 Stunden lang bei 200° überhitzt. Das gereinigte, getrocknete Reactionsproduct siedet bei 200° (Quecksilberfaden ganz in Dampf) und ist eine süsslich riechende, stark lichtbrechende, ölige Flüssigkeit, die bei — 20° nicht erstarrt. Mit Salpeterschwefelsäure behandelt giebt es ein flüssiges Oel.

p-Bromäthylbenzol-*o*-sulfonsaures Baryum,

$(C_6H_3C_2^1H_5Br^4SO_3^2)_2Ba + 4H_2O$.

Dieses Salz krystallisirt in grossen, warzenähnlichen Gebilden, die in Wasser bedeutend leichter löslich sind als das *o*-bromäthylbenzol-*m*-sulfonsaure Baryum. Es entsteht in viel grösserer Menge als das erstere Salz.

0.840 g Salz gaben bei 160° getrocknet 0.080 g Wasser.

0.760 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.2705 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	9.77	9.52	pCt.
Ba	20.60	20.93	»

Das Kaliumsalz, $C_6H_3C_2^1H_5Br^4S^2O_3K + H_2O$.

Es krystallisirt in leicht wasserlöslichen Schuppen, die zu Warzen anschiessen.

1.11 g Salz gaben bei 140° getrocknet 0.0615 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	5.61	5.54 pCt.

p-Bromäthylbenzol-*o*-sulfamid, $C_6H_3C_2^1H_5^4Br^2SO_2NH_2$.

Dasselbe krystallisirt in grossen, perlmutterglänzenden Blättern, die bei 123—124° schmelzen.

p-Bromäthylbenzol [1]), $C_6H_3C_2^1H_5^4Br$.

Das aus dem Kaliumsalze durch Ueberhitzen mit concentrirter Salzsäure gewonnene Product siedet constant bei 204° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Es ist eine stark lichtbrechende, anisartig riechende, ölige Flüssigkeit, welche bei —20° nicht erstarrt. Mit Salpeterschwefelsäure giebt es ein öliges, moschusartig riechendes Derivat.

Constitution der Bromäthylbenzolsulfonsäuren.

Das Bromäthylbenzolgemenge gab beim Sulfoniren unter den oben angegebenen Bedingungen 2 ganz verschiedene Sulfonsäuren. Um die Constitution derselben zu ermitteln und zu den *o*- und *m*-Aethylbenzolsulfonsäuren zu gelangen, entbromte ich die Ammoniumsalze der beiden Säuren. Die mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit vermischten Ammonsalze wurden mit einem Ueberschusse von Zinkstaub versetzt und unter häufigem Umrühren während mehrerer Wochen der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs überlassen. Nach Verlauf dieser Zeit wurden die Salze sammt dem Zink und Zinkoxyd zur Trockene eingedampft, mit heissem Wasser aufgenommen, filtrirt und das eingedampfte Filtrat mit Aetzbaryt bis zum Verschwinden des Ammoniakgeruches gekocht. Nach Entfernung des überschüssigen Aetzbaryts durch Kohlensäure wurde das entbromte Baryumsalz mehrmals umkrystallisirt und schliesslich in das Kaliumsalz übergeführt.

Das auf diese Weise behandelte primär entstandene, schwer lösliche bromäthylbenzolsulfonsaure Baryum erzeugte ein entbromtes Kaliumsalz, welches in der oxydirenden Kalischmelze wesentlich *m*-Oxybenzoësäure gab. Die von Spuren Salicylsäure durch Digeriren mit Chloroform befreite Säure krystallisirte aus heissem Wasser in Warzen, die mit Eisenchlorid keine Färbung zeigten und bei 200° schmolzen. Das fragliche Baryumsalz war also ein Salz der *o*-Bromäthylbenzol-*m*-sulfonsäure.

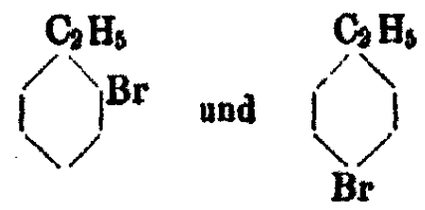
Das secundär entstandene, leichter lösliche bromäthylbenzolsulfonsaure Baryum gab nach dem Entbromen ein Kaliumsalz, welches in der oxydirenden Kalischmelze nur Salicylsäure erzeugte. Die Säure

---

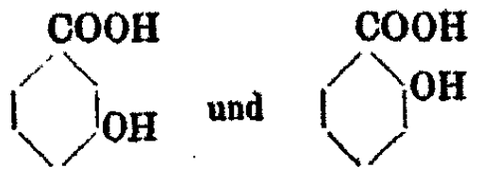
[1]) Dasselbe Derivat erhielt ich auch durch 24stündige Einwirkung von Brom auf eine concentrirte Lösung des *p*-äthylbenzolsulfonsauren Baryums, wobei das Brom die Sulfongruppe eliminirte.

krystallisirte in Nadeln, die bei 155° schmolzen und mit Eisenchlorid die charakteristisch violette Färbung zeigten. Das zweite Baryumsalz war also ein Salz der *p*-Bromäthylbenzol-*o*-sulfonsäure.

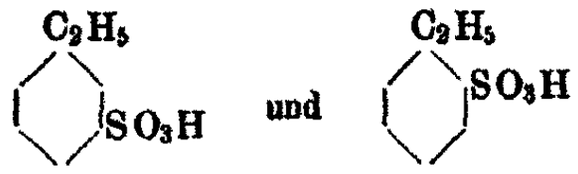
Uebersicht.



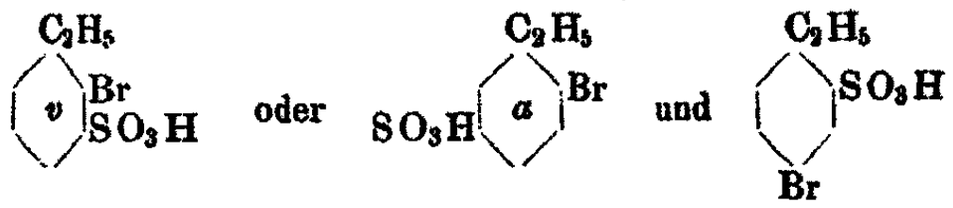
gaben nach der Entbromung der bromirten Sulfonsäuren in der Kalischmelze oxydirt:



entsprechend



Die Constitution der beiden Bromäthylbenzolsulfonsäuren ist also:



---

o-Aethylbenzolsulfonsaures Baryum,

$$(C_6H_4\overset{1}{C_2}H_5S\overset{2}{O}_3)_2Ba + H_2O.$$

Das durch Entbromung dargestellte Salz bildet Blättchen, welche in Wasser bedeutend leichter löslich sind als das *p*-äthylbenzolsulfonsaure Salz.

0.820 g Salz gaben 0.030 g Wasser beim Trocknen auf 160°.
0.790 g des bei 160° getrockneten Salzes gaben 0.3625 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	3.43	3.66 pCt.
Ba	27.02	26.98 »

Das Cadmiumsalz, $(C_6H_4\overset{1}{C_2}H_5S\overset{2}{O}_3)Cd$.

Das Salz krystallisirt in prachtvollen, silberglänzenden, langen Nadeln, welche in Wasser leicht löslich sind. Das exsiccatortrockene Salz verlor bei 140° erhitzt kein Wasser.

Das Kaliumsalz.

Das Salz bildet glänzende, in Wasser äusserst leicht lösliche Schuppen.

Das *o*-Aethylbenzolsulfamid bildet bei 99—100° schmelzende Blättchen.

o-Aethylphenol, $C_6H_4C_2^1H_5O^2H$.

Das *o*-Aethylphenol stellte ich sowohl durch die Kalischmelze des *o*-äthylsulfonsauren Kaliums, als auch durch Diazotiren des *o*-Amidoäthylbenzols.

Das durch die Kalischmelze gewonnene, gereinigte, getrocknete *o*-Aethylphenol ist flüssig, erstarrt nicht bei —20°, siedet constant bei 209—210°. Die farblose, stark lichtbrechende, phenolartig riechende Flüssigkeit, die in Wasser sehr schwer, in Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar ist, erzeugt in alkoholischer Lösung eine grünliche Färbung. Mit Brom entsteht ein voluminöser gelblicher Niederschlag. Um das *o*-Aethylphenol nach der Diazoreaction zu gewinnen, verfährt man am besten folgendermaassen: Durch Eis gekühltes Aethylbenzol wurde zwecks Ueberführung in das Nitroderivat der Einwirkung von 2 Volumen rauchender und 1 Volum roher Salpetersäure unter gutem Schütteln überlassen. Das gereinigte Reactionsproduct, nach Beilstein und Kuhlberg[1]) ein Gemenge von *o*- und *p*-Nitroäthylbenzol, wurde destillirt.

Der bei 225—245° übergehende Antheil wurde mit Zinn und Salzsäure in das Amidoäthylbenzol übergeführt. Das gereinigte Aethylanilin wurde destillirt, wobei fast alles von 209—215° überging. Das so gewonnene Amidoäthylbenzolgemisch wurde mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction behandelt, die Lösung unter Eiskühlung mit der berechneten Menge Kaliumnitritlösung allmählich versetzt und einige Zeit sich selbst überlassen. Die so gewonnene Diazoverbindung wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung durch gelindes Erwärmen zersetzt, das resultirende rothbraune Reactionsproduct wurde mit Wasserdämpfen übergetrieben, das Phenol abgehoben, mit verdünnter Ammoniumcarbonatlösung aufgenommen und mit Aether ausgeschüttelt. Das getrocknete, von Aether befreite *o*-Aethylphenol wurde destillirt und erwies sich identisch mit dem durch die Kalischmelze gewonnenen Phenol. In der oxydirenden Kalischmelze erzeugte das so gewonnene *o*-Aethylphenol Salicylsäure. Da nur ein Phenol bei der Diazoreaction gebildet wurde, so wurde offenbar das *p*-Amidoäthylbenzol bei dieser Reaction zersetzt.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 156, 206.

o-Aethylphenol-*m*-sulfosaures Baryum,

$(C_6H_3\overset{1}{C_2}H_5\overset{2}{O}H\overset{6}{S}O_3)_2Ba$.

Reines *o*-Aethylphenol wurde auf dem Wasserbade erwärmt und mit concentrirter Schwefelsäure unter Umschütteln digerirt. Die entstandene Sulfosäure wurde in das Baryumsalz umgewandelt. Dasselbe bildet mikroskopische Blättchen ohne Krystallwasser. Mit neutraler Bleiacetatlösung und Eisenchlorid zeigt es dieselben Reactionen wie das *p*-äthylphenol-*m*-sulfonsaure Salz, unterscheidet sich von diesem dadurch, dass es beim Kochen mit Baryumhydrat keinen Niederschlag giebt.

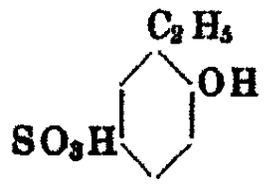
0.623 g des bei 130° getrockneten Salzes gaben 0.270 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
C	25.42	25.48 pCt.

Das Kaliumsalz konnte nicht gut krystallisirt erhalten werden, es enthielt kein Krystallwasser.

Constitution der *o*-Aethylphenolsulfosäure.

Das trockene Kaliumsalz wurde in der Kalischmelze oxydirt. Es resultirte ein Gemenge zweier Säuren, welche ich durch Chloroform trennte. Die in Chloroform lösliche Säure krystallisirte in schönen Nadeln, die bei 155° schmolzen und Eisenchlorid violett färbten; also war Salicylsäure nachgewiesen. Die in Chloroform unlösliche Säure wurde aus heissem Wasser in prismatischen Krystallen erhalten, welche bei 196° schmolzen und Eisenchlorid blau färbten, was auf die Oxysalicylsäure (Hydrochinoncarbonsäure) bestimmt schliessen liess. Somit war die fragliche Säure die *o*-Aethylphenol-*m*-sulfonsäure



m-Aethylbenzolsulfonsaures Baryum,

$(C_6H_4\overset{1}{C_2}H_5\overset{2}{S}O_3)_2Ba + 2H_2O$.

Das durch Entbromung der *o*-Bromäthylbenzol-*m*-sulfonsäure gewonnene Salz bildet Warzen, die in Wasser leicht löslich sind.

0.683 g Salz gaben beim Trocknen auf 160° 0.045 g Wasser.

0.638 g Salz gaben bei 160° getrocknet 0.291 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.63	6.59 pCt.
Ba	27.02	26.82 »

Das Kaliumsalz bildet Blättchen, die in Wasser leicht löslich sind.

m-Aethylbenzolsulfamid, $C_6H_4C_2^1H_5S^3O_2NH_2$.

Dasselbe bildet glänzende Blättchen, die bei 85—86° schmelzen.

m-Aethylphenol, $C_6H_4C_2^1H_5O^3H$.

Durch Schmelzen des *m*-äthylbenzolsulfonsauren Kaliums mit Aetzkali erhielt ich ein *m*-Aethylphenol, welches flüssig war (bei —20° nicht erstarrte), bei 202—204° siedete und in der Kalischmelze *m*-Oxybenzoësäure gab. Das *m*-Aethylphenol verhält sich ähnlich wie die Isomeren: es riecht phenolartig, ist in Wasser schwer löslich, mit Alkohol und Aether in jedem Verhältnisse mischbar, mit Eisenchlorid färbt sich seine wässerige Lösung violettgrau, mit Bromwasser giebt es einen gelblichen Niederschlag.

m-Aethylphenolsulfonsaures Baryum.

Das *m*-Aethylphenol löste ich in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure und stellte das Baryumsalz dar, welches in ziemlich leicht wasserlöslichen Warzen krystallisirte. Mit Eisenchlorid, Bleiacetatlösung zeigte es dieselben Reactionen wie die beschriebenen Isomeren, mit Baryumhydrat gab es beim Kochen keinen Niederschlag.

0.742 g des lufttrockenen Salzes verloren auf 120° erhitzt kein Wasser und gaben 0.320 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
Ba	25.42	25.36 pCt.

Man kann das Gemenge der drei isomeren Aethylphenole dadurch trennen, dass man es im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, die entstandenen Sulfonsäuren in die Baryumsalze überführt und diese mit Barytlösung kocht, alsdann fällt das *p*-Aethylphenol in Form des basischen *p*-äthylphenol-*m*-sulfonsauren Baryums aus, während das *o*- und *m*-Aethylphenol in Lösung bleibt.

483. Br. Rożański: Ueber die isomeren Dinitro-*p*-Toluylsäuren.

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften in Krakau.]

(Eingegangen am 15. October.)

In dem letzten Hefte dieser Berichte findet sich in der Arbeit von Kehrmann[1]) eine Angabe über die von Hrn. Joachim dargestellte 2, 3-Dioxy-*p*-Toluylsäure. Obwohl nun diese Abhandlung keine näheren Angaben über die Darstellungsweise und Eigenschaften der genannten Säure enthält, so veranlasst mich dieselbe dennoch zur Mittheilung der Resultate, die ich auf verwandtem Gebiete seit längerer Zeit gesammelt habe und das aus Rücksicht auf die Möglichkeit einer Collision unserer Arbeitsgebiete.

Ausgehend von der vor einem Jahre von mir und St. Niementowski[2]) beschriebenen *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure habe ich durch Einwirkung concentrirter Salpetersäure zwei Dinitro-*p*-Toluylsäuren gewonnen, deren Constitution durch Ueberführung in die entsprechenden Dinitrotoluole sicher festgestellt worden ist. Es sollten nun durch die Amidirung und darauf folgende Ersetzung der Amidogruppe durch Hydroxyle die entsprechenden Dioxy-*p*-Toluylsäuren gewonnen werden, um deren Beziehungen zu den schon bekannten Dioxy-*p*-Toluylsäuren aufzuklären.

Ich lasse hier die experimentellen Resultate des ersten Theiles meiner Arbeit folgen:

Nitrirung der *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure.

Wird ein Theil gepulverter *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure portionsweise in Salpeterschwefelsäuremischung aus 3 Theilen concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.51) und 3 Theilen englischer Schwefelsäure eingetragen, so löst sich die Säure unter gelinder Erwärmung vollständig auf. Man erhält dabei eine klare gelbe Lösung, welche noch zur Beendigung der Reaction in einem Glaskolben mit eingeriebenem Aufsteigerohr eine halbe Stunde lang auf kochendem Wasserbade erwärmt wurde. Nach dem Erkaltenlassen giesst man das Reactionsproduct in dünnem Strahle in viel kaltes Wasser, welches heftig durchgerührt wird. Es scheidet sich sofort das Product der Nitrification in feinen weissen Nädelchen aus, welche nach dem Auswaschen und Trocknen auf porösem Porzellan von 182—194° C. schmelzen und aus einem Gemische von zwei Dinitro-*p*-Toluylsäuren bestanden, die durch Ueberführung in Natriumsalze von einander getrennt werden.

---

[1]) Fr. Kehrmann, diese Berichte XXII, 1983.

[2]) St. Niementowski und Br. Rożański, diese Berichte XXI, 1993.

Das Reactionsproduct wurde nämlich in warmer Sodalösung aufgenommen, von den unlöslichen harzigen Producten abfiltirt und erkalten gelassen; es scheiden sich dabei gelbe Schuppen eines schwer löslichen Natriumsalzes aus, deren Menge sich noch im Laufe einiger Tage rasch vermehrte. Die Mutterlaugen von dieser Krystallisation enthalten ein leichter lösliches Natriumsalz einer isomeren Dinitro-*p*-Toluylsäure. Durch wiederholte mehrmalige fractionirte Krystallisationen des Natriumsalzes und successives Ausfällen der Dinitrosäuren aus jeder Fraction ist es mir schliesslich gelungen, ein Natriumsalz zu gewinnen, welches bei der Analyse nach dem Austrocknen bei 120° C. für Natrium übereinstimmende Zahlen mit dem Natriumgehalte einer Dinitro-Toluylsäure ergab und die aus diesem Salze ausgefällte Säure schmolz bei 192—193° C. Aus aufgesammelten Mutterlaugen habe ich eine Säure isolirt, die nach dem Umkrystallisiren aus Eisessig ziemlich scharf von 246—248° C. schmolz und eine analysenreine isomere Dinitro-*p*-Toluylsäure darstellte.

Nach vielen Versuchen, um eine bequemere Trennungsmethode jener Säuren zu finden, als die eben geschilderte, habe ich schliesslich folgendes Verfahren als bestes, und kürzestes zur Darstellung der grösseren Mengen der Säuren angewendet. Das ausgeschiedene Säuregemisch wird nach dem Entfernen der harzigen Producte mittelst Sodalösung so lange mit kleinen Mengen Wasser ausgekocht und und jedes Mal heiss filtrirt, bis man endlich einen Rückstand bekommt, der nur sehr wenig an warmes Wasser abgiebt. In Lösung geht dabei hauptsächlich die niedrig schmelzende Dinitrotoluylsäure, während die hochschmelzende in dem Rückstande bleibt. Jede für sich muss dann noch gereinigt werden, und zwar die niedrig schmelzende durch Krystallisation aus Wasser und verdünnter Essigsäure, die zweite durch Krystallisation aus Eisessig und schliesslich aus verdünntem Alkohol.

Auf diese Weise konnte ich nach der beschriebenen Nitrirungs- und Trennungsmethode 71 pCt. der theoretischen Ausbeute an Dinitrosäuren erzielen, wovon 63 pCt. die niedrig und nur 8 pCt. die höher schmelzende Dinitro-*p*-Toluylsäure ausmachte. — Es wurde versucht, die Ausbeuten dadurch zu erhöhen, dass man die *o*-Nitro-*p*-Toluylsäure in schwefelsaurer Lösung mit berechneter Menge der concentrirten Salpetersäure, oder mit Kalisalpeter nitrirte, doch wurden dabei fast dieselben Beobachtungen gemacht wie bei der vorher angegebenen Methode.

2, 5-Dinitro-*p*-Toluylsäure
($COOH : NO_2 : CH_3 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 5$).

Diese Dinitro-*p*-Toluylsäure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, mehr in siedendem, und scheidet sich dann beim Erkalten in

schwach gelb gefärbten, concentrisch gruppirten feinen Nadeln ab. In kaltem und warmem Eisessig, wie auch in Alkohol und Aceton ist sie sehr leicht löslich und fällt aus jenen Lösungen beim Verdünnen mit viel Wasser in sehr feinen, weissen Nädelchen aus. In kaltem Aether löst sie sich auch sehr leicht, dagegen in Chloroform, Benzol, Petroläther und Schwefelkohlenstoff ist sie fast unlöslich, sowohl in der Kälte, wie auch in der Siedehitze. Am besten lässt sie sich durch wiederholte Krystallisationen aus 50 pCt. Essigsäure reinigen, indem sie dann scharf bei 188° C. schmilzt.

Bei den Verbrennungen wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.2992 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0.4740 g Kohlensäure und 0.0758 g Wasser.

II. 0.1305 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 14.2 ccm Stickstoff bei 14° C. und 745 mm Barometerstand.

III. 0.2290 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0.3580 g Kohlensäure und 0.1616 g Wasser.

IV. 0.0345 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 16° C. und 737 mm Barometerstand.

	Gefunden				Ber. für $C_8H_6N_2O_6$
	I.	II.	III.	IV.	
C	43.20	—	42.63	—	42.48 pCt.
H	2.81	—	2.98	—	2.65 »
N	—	12.48	—	12.57	12.38 »

Natriumsalz, $CH_3 . C_6H_2 < \begin{matrix}(NO_2)_2\\COOH\end{matrix} + 3H_2O$.

Wurde erhalten durch Auflösen reiner Dinitrosäure in kohlensaurem Natron. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich das Natriumsalz in gelben, glänzenden Schuppen, welche 3 Molekel Krystallwasser enthalten, das schon theilweise im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht.

Alles Wasser verliert das Salz beim Trocknen bei 120° C. — In Wasser ist es ziemlich leicht löslich, in absolutem Alkohol löst es sich schwer, und aus 95procentigem Alkohol kann man es schon umkrystallisiren.

I. 0.2585 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 120° C. 0.0475 g Wasser.

II. 0.2110 g Substanz (getr. bei 120° C.) gaben 0.0580 g Natriumsulfat.

	Gefunden	Ber. für das wasserhaltige Salz
H_2O	18.37	17.88 pCt.
		Ber. für das wasserfreie Salz
Na	9.37	9.27 pCt.

Baryumsalz, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ba + 2\frac{1}{2}H_2O$.

Wurde erhalten durch Kochen der wässerigen Lösung der Säure mit Baryumcarbonat. Aus den eingedampften Filtraten krystallisirt das Baryumsalz in gelblich weissen, feinen Nadeln, die sich zu kleinen Warzen vereinigen. Diese Nadeln enthalten $2\frac{1}{2}$ Molekel Krystallwasser, das schon im Exsiccator über Schwefelsäure grösstentheils entweicht. Bei 120° C. getrocknet wird es ganz wasserfrei und zerfällt dann in weisses Pulver.

Das Baryumsalz ist im Wasser sehr leicht löslich, in 95procentigem kochendem Alkohol löst es sich sehr schwer.

0.6995 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 120° C. 0.0515 g Wasser und gaben 0.2560 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für das wasserhaltige Salz
H_2O	7.36	7.12 pCt.
Ba	21.51	21.67 »

Calciumsalz, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ca + 2H_2O$.

Dargestellt in analoger Weise wie das Baryumsalz. Es ist im Wasser schwieriger löslich als jenes. Aus einer warm gesättigten wässerigen Lösung krystallisirt es in rothbraunen, concentrisch gruppirten, federbartartig zusammengewachsenen, glänzenden Blättchen, welche 2 Molekel Krystallwasser enthalten.

Alles Wasser verliert das Salz erst beim Trocknen bei etwa 135° C.; es wird dabei in ein weisses Krystallwasser umgewandelt.

0.4288 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 135° C. 0.0290 g Wasser und gaben 0.0457 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für das wasserhaltige Salz
H_2O	6.76	6.84 pCt.
Ca	7.61	7.60 »

Das Ammoniumsalz krystallisirt in kleinen citronengelben Blättchen, die zu warzigen Aggregaten verwachsen sind. Es ist in kaltem Wasser sehr leicht löslich, dagegen in 95procentigem Alkohol, selbst in der Siedehitze, löst es sich nur ziemlich schwer.

Mit Silbernitrat liefert dasselbe einen weissen, amorphen Niederschlag des Silbersalzes, welches in siedendem Wasser löslich ist und beim Erkalten der Lösung in feinen gelben Nadeln krystallisirt, welche oft zu schwammartigen Aggregaten verwachsen sind.

Mit Kupfersulfat einen hellgrünen, krystallinischen Niederschlag.

Mit Mercurinitrat entsteht ein weisser, käsiger Niederschlag, der in siedendem Wasser schwer löslich ist und daraus in sehr feinen, concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirt.

Mit Bleiacetat ein weisser, krystallinischer Niederschlag des Bleisalzes.

Mit Eisenchlorid ein weisser, amorpher Niederschlag, der beim Kochen eine rothbraune Farbe annimmt.

Mit Nickel- und Cobaltsalzen wurden keine Niederschläge erhalten.

Die Constitution der fraglichen Säure ergiebt sich aus der mittelst Salzsäure erzielten Spaltung zu einem Dinitrotoluol, welches, wie unten gezeigt wird, identisch ist mit dem »flüssigen« *p*-Dinitrotoluol von Limpricht [1]).

Werden nämlich je 2 g jener Dinitro-*p*-Toluylsäure mit dreifacher Menge verdünnter Salzsäure (5 pCt.) in zugeschmolzenen, dickwandigen Verbrennungsröhren 6 Stunden lang auf die Temperatur 250° C. erhitzt, so entweicht beim Oeffnen der Röhren Kohlensäure, und deren Inhalt stellt eine verkohlte schwarze Masse dar, die mit einem Oel imprägnirt ist. Durch Destillation mit Wasserdämpfen und Ausschütteln der Destillate mit Aether kann man jenes Oel isoliren.

Behufs weiterer Reinigung wurde es noch zum zweiten Male mit Wasserdämpfen übergetrieben, mit Aether ausgeschüttelt, mit Chlorcalcium getrocknet und nach dem Verjagen des Aethers einige Tage sich selbst überlassen. Es erstarrt dann zum grossen Theile krystallinisch. Die vom Oel durch Auspressen zwischen Fliesspapier getrennten Krystalle stellen ein Dinitrotoluol dar, welches nach den wiederholten Krystallisationen aus Petroläther und Essigsäure analysenrein erhalten wurde, und dann im Haarröhrchen erhitzt scharf bei 52.5° C. schmolz.

Stickstoffbestimmung gab mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

0.1560 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 22.2 ccm Stickstoff bei 21° C. und 738 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6N_2O_4$
N	15.77	15.38 pCt.

Es ist in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich. Aus Petroläther (60—70° C.), in dem es ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt es in gelben, derben, keilförmigen Krystallen. Aehnliche Krystalle erhält man auch aus Benzollösung beim freiwilligen Verdunsten, doch enthalten dieselben im Gegentheil zu dem *s*-*m*-Dinitrotoluol (Schmp. 93°) von Städel [2]) kein Krystallbenzol.

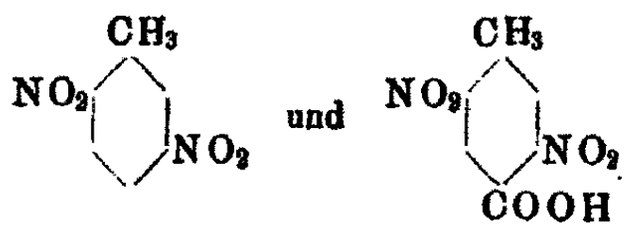
Um die Stellung der zweiten Nitrogruppe in dem erhaltenen Dinitrotoluol nachzuweisen, wurde jenes mit Zinn und Salzsäure zu einem Toluylendiamin reducirt; da mir aber nur sehr geringe Mengen des Dinitrotoluols zur Verfügung standen, so war es mir nicht möglich,

---

[1]) Limpricht, diese Berichte XVIII, 1402.

[2]) Städel, Ann. Chem. Pharm. 217, 189.

freies Toluylendiamin in reinem Zustande zu gewinnen. Indessen aus dem sehr intensiven Chinongeruch, den das salzsaure Salz des Toluylendiamins mit Eisenchlorid gab, und aus dem Ausbleiben der Ladenburg'schen Reaction kann man mit gewisser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass hier ein *p*-Toluylendiamin vorlag und zwar dasselbe, das schon Nietzki[1]) beschrieben hat. Es würden demnach dem Dinitrotoluol (Schmp. 52.5° C.) und der Dinitro-*p*-toluylsäure (Schmp. 188° C.) folgende Formeln zukommen:



Dinitro-*p*-toluylsäure, ($COOH:NO_2:NO_2:CH_3 = 1:2:3:4$), krystallisirt aus 95 procentigem Alkohol, in welchem sie auch in der Siedhitze ziemlich schwer löslich ist, in glänzenden, compacten, stark lichtbrechenden, gelblichen Prismen, die dem rhombischen System angehören.

In reinem Zustande schmilzt sie bei 249° C. und kann weit über den Schmelzpunkt erhitzt werden, ohne Kohlensäure zu verlieren, bis sie sich endlich unter Verpuffung zersetzt.

Bei den Verbrennungen mit Kupferoxyd wurden folgende Zahlen erhalten:

I. 0.3318 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0.51975 g Kohlensäure und 0.0880 g Wasser.

II. 0.4839 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 0.7530 g Kohlensäure und 0.1255 g Wasser.

III. 0.1167 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 13.0 ccm Stickstoff bei 14° C. und 738.5 mm Barometerstand.

IV. 0.1990 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 22.8 ccm Stickstoff bei 17° C. und 723 mm Barometerstand.

	Gefunden				Ber. für $CH_2 . C_6H_2 < \begin{matrix}(NO_2)_2\\COOH\end{matrix}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	42.72	42.43	—	—	42.48 pCt.
H	2.94	2.88	—	—	2.65 »
N	—	—	12.75	12.68	12.38 »

1:2:3:4-Dinitro-*p*-toluylsäure unterscheidet sich im Allgemeinen von der mit ihr isomeren Dinitro-*p*-toluylsäure (Schmp. 188° C.) durch geringeren Löslichkeitsgrad in allen Solventien. Dasselbe gilt auch für ihre Salze im Vergleich mit den correspondirenden Salzen jener Säure. Ausnahme bildet nur das Natriumsalz, welches löslicher

[1]) Nietzki, diese Berichte X, 1157.

zu sein scheint als das Natriumsalz der Dinitro-*p*-toluylsäure (Schmp. 188° C).

Ich habe nur das Calcium- und Baryumsalz analysirt.

Calciumsalz, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ca + H_2O$.

Dargestellt in analoger Weise wie das Calciumsalz der Dinitrosäure (Schmp. 188° C.). Es ist in Wasser bedeutend schwieriger löslich als jenes. Krystallisirt in parallelepipedischen, schwach gelb gefärbten, centimeterlangen Blättchen, welche ein Molekül Krystallwasser enthalten, das schon im Exsiccator über Schwefelsäure grösstentheils entweicht.

Alles Wasser verliert es beim Trocknen bei 100° C. und erhält dadurch ein mattes Aussehen.

0.3669 g Substanz (lufttrocken) verloren bei 100° C. 0.0129 g Wasser und gaben 0.0393 g Calciumoxyd.

	Gefunden	Ber. für wasserhaltiges Salz
H_2O	3.51	3.54 pCt.
Ca	7.65	7.87 »

Baryumsalz, $(C_8H_5N_2O_6)_2Ba + 4H_2O$.

Dargestellt durch Kochen der freien Säure mit Wasser und Baryumcarbonat. Aus mässig eingeengter Lösung scheidet es sich in centimeterlangen, durchsichtigen, schwach gelb gefärbten Nadeln. Es enthält 3 Moleküle Krystallwasser, welches schon theilweise im Exsiccator über Schwefelsäure entweicht. Bei 100° C. getrocknetes Salz ist ganz wasserfrei und etwas braun gefärbt, wahrscheinlich in Folge einer geringen Zersetzung.

0.4785 g Substanz (lufttrocken) verloren 0.0512 g Wasser und gaben 0.1675 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für wasserhaltiges Salz
H_2O	10.90	10.92 pCt.
Ba	20.58	20.78 »

Ammoniumsalz ist im kalten Wasser ziemlich schwer löslich, dagegen im warmen sehr leicht. Aus heiss gesättigter, wässeriger Lösung krystallisirt es in glänzenden, citronengelben, parallelepipedischen, flachen Prismen.

Es giebt Niederschläge mit denselben Metallen, wie das der Dinitro-*p*-toluylsäure (Schmp. 188° C.). Silbersalz krystallisirt in haarfeinen, verfilzten Nadeln; Kupfersalz in grünlich-weissen, mikroskopischen Nadeln.

Spaltung der 1:2:3:4-Dinitro-*p*-toluylsäure.

Wird diese Säure so behandelt, wie es bei der Dinitrosäure (Schmp. 188° C.) geschildert wurde, so kann man erst nach dem 6stündigen Erwärmen bei circa 265° C. eine Zersetzung beobachten und

nach dem Oeffnen der Röhren durch Destillation mit Wasserdämpfen ein Oel gewinnen, das schon im Kühlrohr krystallinisch erstarrt. Durch Abfiltriren und nachfolgendes Auspressen jener Krystalle zwischen Fliesspapier erhält man eine gelbe Krystallmasse, die, im Haarröhrchen erhitzt, bei 60° C. erweicht und bei 62.5° C. schmilzt.

Durch wiederholte Krystallisationen aus Petroläther (60—70° C.) und verdünnter Essigsäure lässt sich jene Substanz sehr gut reinigen. Sie schmilzt dann im Haarröhrchen scharf bei 63° C. und stellt ein neues Dinitrotoluol dar.

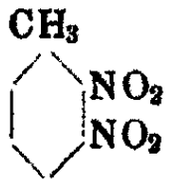
Leider gelang es mir nicht, auf diese Weise grössere Mengen des Dinitrotoluols darzustellen, und so war es mir unmöglich, die Eigenschaften desselben näher kennen zu lernen; ich kann nur angeben, dass es aus Eisessig beim Versetzen mit Wasser in haarfeinen, fast weissen Nadeln ausfällt und aus Petroläther in gelben Nadeln krystallisirt, welche aus kurzen Blättchen zusammengesetzt erscheinen.

Bei der Verbrennung lieferte es für Stickstoff ziemlich gut mit der Theorie übereinstimmende Zahlen.

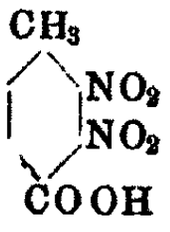
0.0831 g Substanz (exsiccatortrocken) gaben 11.2 ccm Stickstoff bei 14° C. und 737 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_6N_2O_4$
N	15.74	15.38 pCt.

Auf eine Ueberführung dieses Dinitrotoluols in das von Lellmann[1]) beschriebene 1. 2. 3-Diamidotoluol musste ich wegen Mangel an Material verzichten. Indessen beweist schon sein Schmelzpunkt, dass es mit keinem von den bekannten mononitrirten *m*-Nitrotoluolen identisch ist und dass es ein sechstes isomeres Dinitrotoluol darstellt von der Constitution:



Daraus ergiebt sich für meine, bei 249° C. schmelzende Dinitro-*p*-toluylsäure die Constitutionsformel:



Lemberg, den 12. October 1889.

Technische Hochschule für allgemeine Chemie.

---

[1]) Lellmann, Ann. Chem. Pharm. 228, 243.

484. C. Paal und M. Busch: Synthese von Chinazolinderivaten.

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

(Eingegangen am 16. October.)

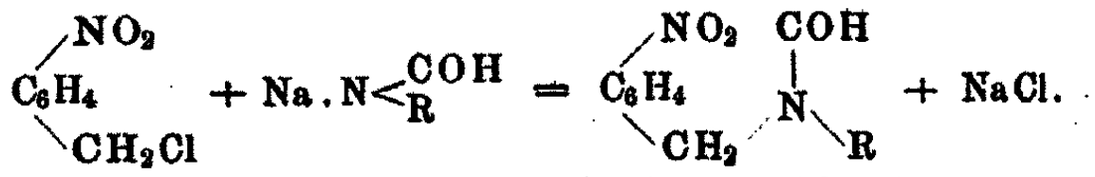
Ueber das Verhalten der Natriumverbindungen des Form- und Acetanilids und deren Homologen gegen halogenhaltige organische Verbindungen ist zur Zeit noch wenig bekannt. Bis jetzt haben diese Körper fast nur zur Darstellung monoalkylirter aromatischer Basen nach dem von P. Hopp [1]) aufgefundenen Verfahren gedient.

Es schien uns von Interesse, die Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die erwähnten Natriumverbindungen zu studiren, zumal sich die Aussicht eröffnete, auf diesem Wege zu Abkömmlingen des Chinazolins [2]):

zu gelangen.

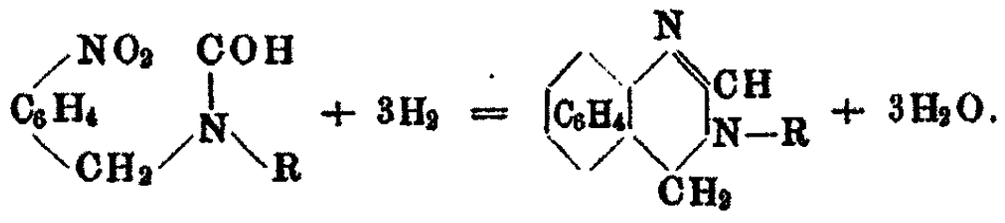
Wir fanden, dass *o*-Nitrobenzylchlorid nur mit den Natriumverbindungen formylirter aromatischer Basen glatt reagirt, nicht aber mit denen des Acetanilids, Acettoluids u. s. w.

Der Process verläuft nach folgender Gleichung:



(R = aromatischer Rest — Phenyl, Tolyl etc.)

Durch Reduction der so entstandenen *o*-Nitrobenzylaminderivate bilden sich unter Wasserabspaltung und Ringschliessung die entsprechenden monosubstituirten Chinazolinderivate:

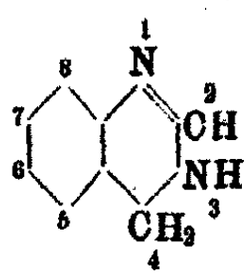


---

[1]) Diese Berichte X, 328.

[2]) P. Griess, diese Berichte II, 415; Weddige, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) Bd. XXXI, 124, Bd. XXXVI, 141; Körner, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) Bd. XXXVI, 155; Abt, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) Bd. XXXIX, 140; St. v. Niementowski, Journ. für prakt. Chem. (N. F.) Bd. XXXX, 1; Söderbaum und Widman, diese Berichte XXII, 1665.

Diese leiten sich von einem 3(n),4-Dihydrochinazolin [1]):



ab, in welchem der Wasserstoff der Imidgruppe durch einen aromatischen Rest ersetzt ist.

Von zweifach durch Kohlenwasserstoffreste substituirten Dihydrochinazolinen sind zwei Repräsentanten schon seit einigen Jahren bekannt. Lellmann und Stickel [2]) erhielten dieselben durch Reduction von Benzoyl-*o*-nitrobenzylanilin und von Acetyl-*o*-nitrobenzyl-*p*-toluid.

I. $C_6H_4(NO_2)(CO{-}C_6H_5)N{-}C_6H_5CH + 3H_2 = C_6H_4(C{-}C_6H_5)N{-}C_6H_5CH_2 + 3H_2O.$

II. $C_6H_4(NO_2)(CO.CH_3)N{-}C_6H_4.CH_3CH + 3H_2 = C_6H_4(C.CH_3)N.C_6H_4.CH_3CH_2 + 3H_2O.$

Die genannten Forscher bezeichneten ersteren Körper als »Phenylbenzylenbenzenylamidin«, letzteren als »*p*-Tolylbenzylenäthenylamidin«. Nach der neuen Nomenclatur heissen die Verbindungen: 2,3-Diphenyldihydrochinazolin und 2-Methyl-3-phenyldihydrochinazolin.

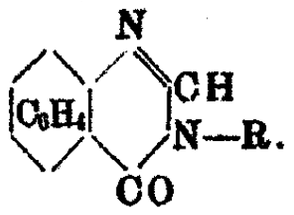
Wir haben bis jetzt die durch Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf die Natriumverbindungen des Formanilids und *o*- und *p*-Formotoluids entstehenden Producte eingehender untersucht und aus diesen durch Reduction die entsprechenden Chinazoline dargestellt. Letztere liefern bei der Behandlung mit metallischem Natrium Tetrahydrochinazoline von der allgemeinen Formel:

---

[1]) Die von L. Knorr zuerst angewandte Bezeichnung der einzelnen Glieder eines chemischen Ringes mit Zahlen scheint mir auch zur Unterscheidung der verschiedenen Chinazolinabkömmlinge am geeignetsten zu sein.
P.

[2]) Diese Berichte XIX, 1604.

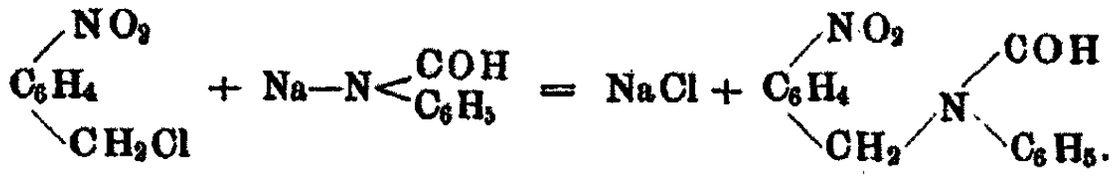
bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Ketochinazoline:



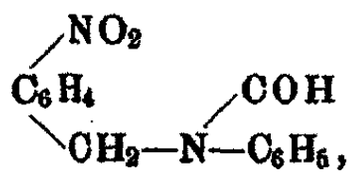
I. Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natriumformanilid.

Zu einer Lösung von Formanilid (1 Molekül) in der zehnfachen Menge reinen Benzols, welche sich in einem mit Rückflusskühler versehenen geräumigen Kolben befindet, giebt man die berechnete Menge metallisches Natrium (1 Atom) in Drahtform hinzu und erhitzt auf dem Wasserbade unter öfterem Umschütteln einige Stunden, bis alles Natrium verschwunden ist. Die Natriumverbindung scheidet sich in weissen, voluminösen, krystallinischen Massen aus, so dass zuletzt der Kolbeninhalt breiartige Consistenz annimmt.

Nun fügt man etwas weniger als die berechnete Menge *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Molekül) zu. Die Einwirkung beginnt nach kurzem Erwärmen, wobei das Benzol in heftiges Sieden geräth, und ist nach ungefähr halbstündigem Erhitzen beendet:



Zur Trennung vom ausgeschiedenen Chlornatrium behandelt man den Kolbeninhalt mit Wasser, hebt die Benzollösung von der wässerigen Schicht ab und unterwirft sie der Destillation im Wasserdampfstrom, um Benzol und meist vorhandene geringe Mengen unangegriffenes *o*-Nitrobenzylchlorid zu entfernen. Vermischt man den braun gefärbten, dickflüssigen Destillationsrückstand mit wenig Alkoholäther, so erstarrt nach kurzer Zeit die ganze Masse zu einem Krystallbrei, der durch Absaugen und Decken mit wenig Aether von anhaftenden Schmieren befreit wird. Die krystallisirte Substanz besteht zum grössten Theil aus

o-Nitrobenzylformanilid, 

neben geringen Mengen *o*-Dinitrostilben[1]), das seine Entstehung einer Nebenreaction verdankt. Letzteres wird durch gebrochene Krystallisation aus Alkohol, in welchem es sehr schwer löslich ist, von dem

[1]) Bischoff, diese Berichte XXI, 2071.

Anilid getrennt. Das *o*-Nitrobenzylformanilid ist löslich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser. Beim raschen Abkühlen concentrirter Lösungen schiesst es in langen, gelblichen Nadeln an. Bei langsamer Ausscheidung, am besten aus Schwefelkohlenstoff, wird es in grossen, durchsichtigen, gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 77° erhalten.

Hr. Prof. Oebbeke hatte die Güte, die Krystalle im hiesigen mineralogischen Institute messen zu lassen, wofür wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

»Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 0.5477 : 1 : 1.085.$$

$$\beta = 69^0\ 7'.$$

Die gelben und vollkommen durchsichtigen Krystalle sind tafelförmig durch Vorwalten des Orthopinacoïds und zeigen die Combination:

$$\infty P \infty\ .\ P \infty\ .\ \infty P \infty\ .\ \infty P\ .\ \infty P 2.$$

Das Prisma ist sehr schmal. Die Krystalle spalten parallel $\infty P \infty$ ziemlich gut. Auf dem Orthopinacoïd wurde parallele Auslöschung constatirt:

	Gemessen	Berechnet
$100 : 100 =$	$27^0\ 6'$	—
$011 : 0\bar{1}1 =$	$97^0\ 34'$	—
$100 : 011 =$	$76^0\ 25'$	—
$001 : 011 =$	$41^0\ 12'$	$41^0\ 13'$
$100 : 120 =$	$45^0\ 42'$	$45^0\ 39'$«

0.349 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.339 g Kohlensäure und 0.149 g Wasser.

0.249 g Substanz gaben 24.5 ccm Stickstoff bei 19° Temperatur und 736 mm Barometerstand.

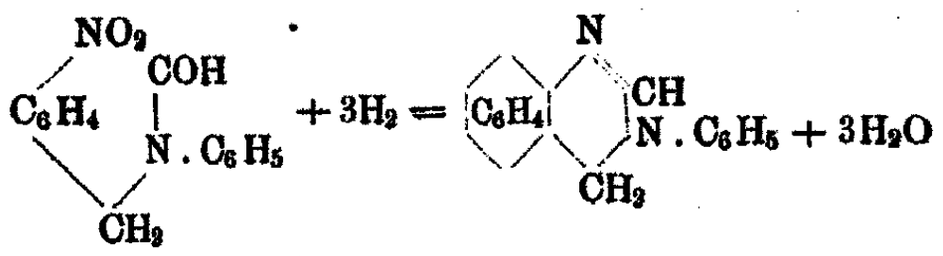
	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$
C	65.57	65.63 pCt.
H	4.74	4.68 »
N	10.94	10.94 »

Wir haben das *o*-Nitrobenzylformanilid auch aus *o*-Nitrobenzylanilin von Lellmann und Stickel (loc. cit.) durch Kochen mit mässig concentrirter Ameisensäure dargestellt. Nach beiden Methoden wurden gute Ausbeuten erhalten.

Reduction des *o*-Nitrobenzylformanilids.

Die Ueberführung dieses Körpers in das 3(*n*)-Phenyldihydrochinazolin gelingt leicht und glatt durch Reduction in essigsaurer Lösung mit Zinkstaub, oder in alkoholischer mittelst granulirtem Zink

und concentrirter Salzsäure. Die Reaction verläuft sehr energisch. Man muss daher den Zinkstaub resp. die Salzsäure nur allmählich und in kleinen Antheilen eintragen. Die Lösung wird hierauf in concentrirte, kalte Natronlauge im Ueberschuss eingetragen und das Chinazolin mit Aether ausgeschüttelt:



Die Anwendung alkalischer Reductionsmittel führt nicht zum Ziel.

Sehr glatt verläuft die Reduction auch, wenn man die alkoholische Lösung des Anilids mit granulirtem Zinn und Salzsäure schwach erwärmt.

In diesem Falle scheidet sich beim Erkalten ein

Zinndoppelsalz des Phenyldihydrochinazolinchlorhydrats,
$C_{14}H_{12}N_2 . HCl . SnCl_2$

aus der Flüssigkeit in weissen, manchmal auch schwach gelblich gefärbten, flachen Nadeln oder Blättchen ab, die sich bei längerem Liegen am Licht roth färben.

Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in heissem Wasser, leichter in salzsäurehaltigem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 130—134°.

I. 0.737 g Substanz gaben 0.258 g SnO_2.

II. 0.301 g Substanz gaben 0.106 g SnO_2 und 0.295 g Chlorsilber.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{14}H_{13}N_2SnCl_3$
Sn	27.54	27.70	27.22 pCt.
Cl	—	24.24	24.56 »

Chlorwasserstoffsaures Phenyldihydrochinazolin,
$C_{14}H_{12}N_2 . HCl$.

wurde erhalten durch Zerlegen des vorstehend erwähnten Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Man filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefelzinn ab und dampft das Filtrat stark ein. Das Salz scheidet sich bei langsamem Erkalten in langen, concentrisch gruppirten glänzenden Nadeln oder Spiessen ab. Sind dieselben etwas gefärbt, so werden sie durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt.

Die Substanz enthält zwei Moleküle Krystallwasser, die es bei längerem Verweilen im Exsiccator abgiebt, wobei die Krystalle verwittern. Der Schmelzpunkt des wasserhaltigen Salzes liegt bei 80°,

der des wasserfreien bei 221°. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether.

0.245 g der bei 100° getrockneten Substanz lieferten 0.14 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2 . HCl$
HCl	14.53	14.92 pCt.

0.437 g Substanz gaben 0.0555 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2 . HCl . 2H_2O$
H_2O	12.70	12.83 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Dasselbe fällt aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes auf Zusatz von Platinchlorid als gelber, krystallinischer Niederschlag aus. Es ist löslich in absolutem Alkohol und krystallisirt daraus in glänzenden, gelben Nädelchen vom Schmelzpunkt 208°.

0.286 g Substanz gaben 0.067 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{12}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$
Pt	23.42	23.72 pCt.

Das Goldsalz entsteht beim Zugeben von Goldchlorid zur wässerigen Lösung des Chlorhydrates in Form feiner Oeltröpfchen, die sich bald in orange gefärbte glänzende Blättchen umwandeln.

Phenyldihydrochinazolin-Sulfat, $(C_{14}H_{12}N_2)_2 . H_2SO_4$,

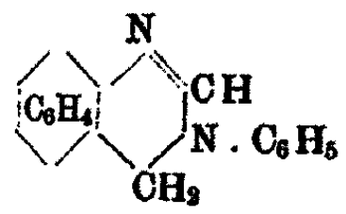
wurde durch Umsetzung des Chlorhydrates mit der berechneten Menge schwefelsauren Silbers gewonnen. Es krystallisirt aus der concentrirten wässerigen Lösung in feinen weissen Nadeln mit 2 Molekülen Krystallwasser. Das Salz schmilzt bei 79° und verliert Wasser bei 70°. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Modification liegt bei 140—143°.

0.2155 g Substanz gaben 0.0145 g Wasser.

0.208 g Substanz gaben 0.086 g Baryumsulfat.

	Gefunden	Ber. für $(C_{14}H_{12}N_2)_2 . H_2SO_4 . 2H_2O$
H_2O	6.73	6.54 pCt.
H_2SO_4	17.39	17.82 »

3(*n*)-Phenyldihydrochinazolin,



fällt als krystallinisch erstarrendes Oel aus, wenn man die wässerige Lösung des salzsauren Salzes mit Alkali versetzt. Am besten krystallisirt die Base aus Aetherligroïn in glänzenden zu Warzen vereinigten sechseitigen Tafeln, die unter dem Polarisationsmikroskop Auslöschung parallel zweier Kanten zeigen. Zu genauerer Messung

waren die Krystalle nicht geeignet. Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser und Alkali, leicht löslich in Mineralsäuren, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Benzol, weniger leicht in Ligroïn. Die krystallisirte Base schmilzt bei 95° und destillirt bei sehr hoher Temperatur unter partieller Zersetzung.

0.226 g Substanz gaben 0.67 g Kohlensäure und 0.123 g Wasser.

0.231 g Substanz gaben 26.25 ccm Stickstoff bei 12° Temperatur und 745 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2$
C	80.85	80.77 pCt.
H	6.04	5.77 »
N	13.22	13.46 »

Das Phenyldihydrochinazolin zerfällt bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub in annähernd gleiche Mengen Anilin und Benzonitril. Zur Trennung der beiden Körper wurde das ölige Destillat mit verdünnter Salzsäure versetzt und im Wasserdampfstrom destillirt. Es ging ein hellgefärbtes Oel über, das an seinem charakteristischen Geruch und der Ueberführung in Benzoësäure mittelst concentrirter Salzsäure als Benzonitril erkannt wurde.

Der Destillationsrückstand wurde alkalisch gemacht und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieb eine ölige Base. Dieselbe gab mit Chlorkalklösung die bekannte Farbenreaction. Beim Diazotiren und Kochen mit Wasser trat Phenolgeruch auf.

Die Base erwies sich demnach als Anilin.

Einwirkung von Jodmethyl auf Phenyldihydrochinazolin.

Eine concentrirte methylalkoholische Lösung der Base wurde mit überschüssigem Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr ungefähr zwei Stunden auf 100° erhitzt. Aus dem Reactionsproduct liessen sich drei verschiedene Körper isoliren.

1. Beim Erkalten des Röhreninhalts scheiden sich zunächst schöne, goldglänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 157° ab.

Das Ergebniss der Analyse, die physikalischen Eigenschaften — der metallische Glanz — sowie das Verhalten gegen Alkali, wobei Entfärbung eintritt, lassen die Annahme, dass ein Perjodid des Jodmethylats — $C_{14}H_{12}N_2 . CH_3J . J$ — vorliege, berechtigt erscheinen.

0.255 g Substanz gaben 0.2545 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}N_2J_2$
J	53.93	53.25 pCt.

2. Aus dem Filtrat von obigem Körper krystallisirt nach einigem Stehen eine bei 180° schmelzende Substanz in schönen, derben Prismen.

Verschiedene Analysen ergaben 1—2 pCt. Jod mehr, als dem Eintritt eines Moleküls Methyljodid entsprechen würde.

3. Fügt man zu der Mutterlauge Wasser bis zur beginnenden Trübung und erwärmt, bis die Flüssigkeit wieder klar geworden, so erhält man aus derselben nach einiger Zeit weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 170°, die bei der Analyse die Zusammensetzung eines Jodmethylats, $C_{14}H_{14}N_2 . CH_3J$, ergaben.

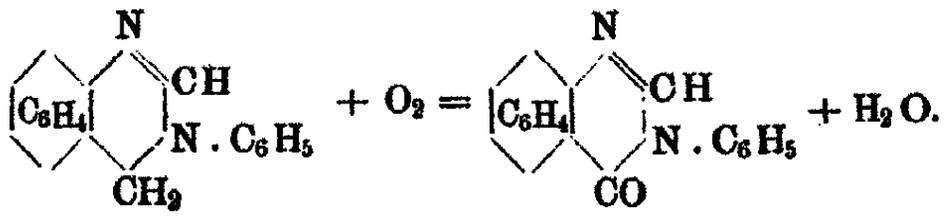
0.278 g Substanz gaben 0.187 g Jodsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}N_2J$
J	36.35	36.28 pCt.

Wahrscheinlich liegen in den beiden letzterwähnten Verbindungen zwei isomere Jodmethylate vor, entstanden durch Anlagerung von Jodmethyl an das eine oder andere der beiden im Chinazolinderivat enthaltenen Stickstoffatome.

Oxydation von Phenyldihydrochinazolin.

Die Oxydation der Base wurde mittelst Kaliumpermanganat vorgenommen. Die Reaction verläuft der Hauptsache nach in folgender Art:



10 g Base werden in einem Kolben mit ca. 1 L Wasser zum Sieden erhitzt und die heisse, wässerige Lösung von 30 g Kaliumpermanganat in kleinen Portionen eingetragen, indem man den Kolben jedesmal bis zum Verschwinden der rothen Färbung umschüttelt. Nachdem alles Permanganat eingetragen und die Flüssigkeit etwas erkaltet ist, filtrirt man den Niederschlag ab und kocht ihn mit $^1/_2$ L Alkohol auf. Das alkoholische Filtrat vom Braunstein wird auf ein kleines Volum eingedampft. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich eine krystallisirte Substanz in reichlicher Menge ab. Dieselbe besteht der Hauptsache nach aus Phenylketodihydrochinazolin. Dasselbe Gemenge, jedoch in viel geringerer Quantität, wurde auch aus dem eingedampften wässerigen Filtrat vom Braunstein, neben beträchtlichen Mengen von kohlensaurem Kali erhalten. Die krystallisirten Ausscheidungen aus dem wässerigen und alkoholischen Filtrat wurden vereinigt und mit Aether behandelt. Die Ketoverbindung geht in Lösung und wurde nach dem Verdunsten des Lösungsmittels durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (s. u.). Der Rückstand von dem ätherischen Auszuge wurde ebenfalls aus Alkohol krystallisirt. Wir erhielten hellbräunlich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 219°,

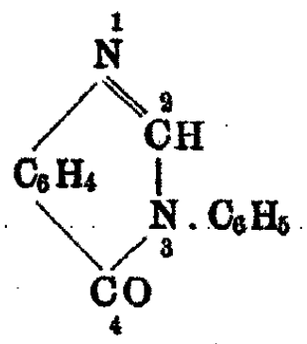
leider in so geringer Menge, dass nur eine Verbrennungsanalyse ausgeführt werden konnte. Die Substanz ist stickstoffhaltig.

0.1725 g Substanz gaben 0.4645 g Kohlensäure und 0.0705 g Wasser.

	Gefunden
C	73.44 pCt.
H	4.54 »

Da auch bei Oxydation von weiteren 10 g Base dieser Körper nur in Spuren erhalten wurde, musste die Untersuchung desselben aufgegeben werden.

3 (*n*)-Penyl-4-ketodihydrochinazolin,



krystallisirt aus Alkohol in schönen, fast farblosen glänzenden Blättern, die sich sehr leicht in Benzol, Chloroform, Alkohol und Aether lösen. Aus letzterem Lösungsmittel scheidet sich der Körper bei langsamer Verdunstung in prachtvollen, grossen, gelblich gefärbten Krystallen aus, die vorzüglich ausgebildet sind und diamantähnlichen Glanz und Lichtbrechungsvermögen besitzen.

Hr. Prof. Oebbeke hatte die Güte, uns über die krystallographische Beschaffenheit derselben folgende Mittheilung zu machen:

»Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 2.4228 : 1 : 3.2742.$

Beobachtete Combination:

$0P . \breve{P}\infty . \bar{P}\infty.$

Die Krystalle sind tafelförmig nach der Basis.

	Gemessen	Berechnet
001 : 101	= 53° 30′	—
001 : 011	= 73° 1′	—
101 : 011	= 80° 8′	80° 2′

Das Brechpinakoïd ist Axenebene und die Brechdiagonale die erste Mittellinie. Der spitze Axenwinkel in Oel bei Natriumlicht beträgt 84° 24′ und der stumpfe 114° 40′.«

Das Phenylketodihydrochinazolin schmilzt bei 139° und sublimirt unzersetzt.

0.1935 g Substanz lieferten 0.5375 g Kohlensäure und 0.081 g Wasser.

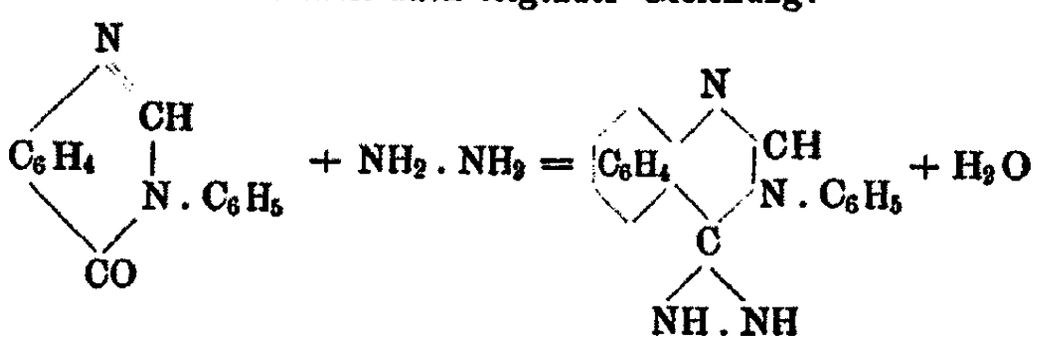
0.1775 g Substanz lieferten 20 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 736 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{10}N_2O$
C	75.75	75.67 pCt.
H	4.65	4.50 »
N	12.66	12.61 »

Die Versuche, ein Kondensationsproduct der Ketoverbindung mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin darzustellen, schlugen sämmtlich fehl. Dagegen wirkt Hydrazin (N_2H_4) sehr glatt auf dieselbe ein. Das Diamin wurde uns von seinem Entdecker Hrn. Dr. Th. Curtius in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aussprechen.

3 (*n*)-Phenyl-4-ketohydrazodihydrochinazolin.

Der Process verläuft nach folgender Gleichung:



Unsere Substanz verhält sich demnach gegen Hydrazin wie Benzil und Isatin, von denen Curtius[1]) kürzlich nachgewiesen hat, dass in ihnen der Ketonsauerstoff durch die Hydrazogruppe $\begin{matrix}NH-\\|\\NH-\end{matrix}$ ersetzt werden kann.

Zur Darstellung der neuen Verbindung schliesst man eine concentrirte alkoholische Lösung des Ketochinazolins mit einem Ueberschuss von Hydrazin im Rohr ein und erhitzt einige Stunden auf 100°. Nach dem Erkalten ist das Rohr mit weissen, glänzenden Nadeln erfüllt, die abfiltrirt und aus Alkohol umkrystallisirt wurden. Der Körper ist leicht löslich in Chloroform, Benzol und Alkohol, schwerer in Aether und Ligroïn. Er schmilzt bei 204° und sublimirt in kleinen Mengen unzersetzt.

0.1625 g Substanz gaben 35.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 20° und Barom. = 734 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_4$
N	24.12	23.73 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 2161.

Phenylketodihydrochinazolin-Chlorhydrat, $C_{14}H_{10}N_2O.OHCl$.

Fügt man zur heissen alkoholischen Lösung der Ketobase einige Tropfen Salzsäure, so scheidet sich beim Erkalten das Salz in schönen glänzenden Blättchen ab, die sich schwer in kaltem Alkohol und heissem Wasser, fast gar nicht in kaltem lösen und bei 213—214° schmelzen. Beim Trocknen geht Salzsäure weg, so dass die Chlorbestimmungen keine genauen Resultate gaben. Bei der Sublimation tritt fast vollständige Dissociation ein. Als Sublimationsproduct erhält man die freie Base.

Platindoppelsalz, $(C_{14}H_{10}N_2O.HCl)_2.PtCl_4$.

Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes giebt mit Platinchlorid einen gelben, krystallinischen Niederschlag, löslich in viel heissem Alkohol. Das Doppelsalz krystallisirt daraus in gelben, glänzenden, vollkommen beständigen Nadeln, die über 300° schmelzen.

0.2095 g Substanz gaben 0.0475 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}N_4O_2Cl_6Pt$
Pt	22.67	22.83 pCt.

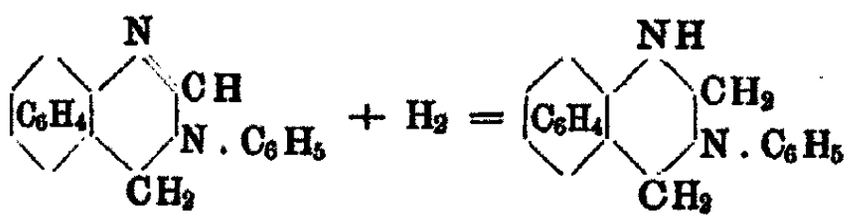
Reduction der Ketobase.

Zu der in wenig Alkohol gelösten Base wurde das Vierfache der theoretisch geforderten Menge metallischen Natriums zugegeben. Nach beendigter Einwirkung wurde die Masse mit Wasser versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren resultirte ein gelbes Oel, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Es löst sich in Salzsäure, das Chlorhydrat krystallisirt aber auch nicht.

Da die salzsaure Lösung mit Sublimat ein Doppelsalz in Form eines weissen Niederschlages liefert, so wurde die ganze vorhandene Lösung mit Quecksilberchlorid gefällt, filtrirt und der Niederschlag mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Das Filtrat vom Schwefelquecksilber gab beim Eindunsten abermals ein amorphes, dunkelgefärbtes Product. Da bei der Reduction sich kein Phenyldihydrochinazolin zurückgebildet hat, wie sicher nachgewiesen werden konnte, so ist anzunehmen, dass ein leicht zersetzliches, alkoholartiges Zwischenproduct durch Uebergang von CO in CHOH entstanden ist.

3-(*n*)-Phenyltetrahydrochinazolin, $C_{14}H_{14}N_2$.

Die Dihydrobase addirt in alkoholischer Lösung bei Behandlung mit metallischem Natrium zwei Atome Wasserstoff:



Dass diese neue Base in der That die ihr zugeschriebene Constitution besitzt, geht aus ihrem Verhalten gegen salpetrige Säure und Essigsäureanhydrid deutlich hervor (s. u.). Zur Darstellung der neuen Substanz wurde die Dihydrobase in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben in absolutem Alkohol gelöst und langsam das Vierfache der theoretischen Menge Natrium eingetragen. Giebt man nach dem Erkalten Wasser zum Kolbeninhalt, so fällt die Base in feinen, weissen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden lange, weisse, bei 117° schmelzende Nadeln erhalten, die sich in den organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht lösen. Die Substanz destillirt vollkommen unzersetzt bei hoher Temperatur.

Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub zerfällt sie wie die Dihydrobase in Anilin und Benzonitril.

0.268 g Substanz gaben 0.7855 g Kohlensäure und 0.161 g Wasser.

0.1655 g Substanz gaben 19.25 ccm Stickstoff bei Temp. = 13° und Barom. = 741 mm.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2$
C	79.95	80.00 pCt.
H	6.67	6.66 »
N	13.39	13.34 »

Das Phenyltetrahydrochinazolin besitzt bei weitem schwächere basische Eigenschaften wie die Dihydrobase, deren Salze durchaus beständig sind, während die Lösungen des ersteren Körpers concentrirten Mineralsäuren schon durch Verdünnen mit Wasser dissociirt werden. Leitet man in eine ätherische Lösung der Tetrahydroverbindung getrocknete, gasförmige Salzsäure ein, so fällt das Chlorhydrat in weissen, kleinen Kryställchen aus, die äusserst hygroskopisch sind und schon durch die Feuchtigkeit der Luft zersetzt werden. Auf Zusatz von Platinchlorid zur salzsauren Lösung der Base fällt das Platindoppelsalz als rasch verharzender, gelber Niederschlag aus. Eine Platinbestimmung ergab nur ungefähr die Hälfte der theoretisch geforderten Menge. Durch Erhitzen der Base mit Essigsäureanhydrid entsteht eine krystallisirte Acetylverbindung. Salpetrige Säure erzeugt in der concentrirten wässerigen Lösung der salzsauren Tetrahydrobase einen ziegelrothen Niederschlag des Nitrosamins, das sich in Alkohol ziemlich leicht löst und die Liebermann'sche Nitrosoreaction zeigt.

Bei der Oxydation der neuen Base mit Kaliumpermanganat wurde als Hauptproduct das schon beschriebene Phenylketodihydrochinazolin erhalten neben sehr geringen Mengen des gleichfalls schon erwähnten schwerlöslicheren Oxydationsproducts vom Schmelzpunkt 219°.

Eine Diketoverbindung konnte nicht aufgefunden werden.

II. Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natrium-formo-*p*-toluid.

Formo-*p*-toluidin wurde in Benzol gelöst und hierzu die berechnete Menge Natrium in Drahtform gegeben und die Mischung in einem Kolben mit Rückflusskühler erhitzt. In 7—8 Stunden ist alles metallische Natrium verschwunden. Hierauf fügt man die berechnete Menge *o*-Nitrobenzylchlorid zu. Die Umsetzung vollzieht sich nun sehr langsam. Erst nach circa 30—40stündigem Erhitzen des Kolbens im Oelbade auf 120° ist dieselbe beendet. Die weitere Verarbeitung des Kolbeninhalts geschieht genau so wie schon beim Anilid angegeben.

o-Nitrobenzylformo-*p*-toluid, $C_6H_4\begin{cases}NO_2\\CH_2\end{cases}N\begin{cases}COH\\C_6H_4.CH_3\end{cases}$

Das Rohproduct enthält, wie das entsprechende Anilid, geringe Mengen *o*-Dinitrostilben, von dem es durch gebrochene Krystallisation aus heissem Alkohol befreit wird.

Das reine Toluid krystallisirt aus Alkohol in schwach gelb gefärbten, langen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 79°, die sich in den meisten gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Die Ausbeute ist sehr befriedigend.

0.3055 g Substanz gaben 0.7485 g Kohlensäure und 0.145 g Wasser.

0.2755 g Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei Temp. 14° und Barom. 745 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$
C	66.82	66.66 pCt.
H	5.27	5.18 »
N	10.46	10.37 »

Auch diese Substanz lässt sich wie das Anilid leicht und mit guter Ausbeute aus *o*-Nitrobenzyl-*p*-toluidin von Lellmann und Stickel (l. c.) durch längeres Kochen mit Ameisensäure darstellen.

Durch Reduction einer alkoholischen Lösung des *o*-Nitrobenzylformotoluids mit Zinn und Salzsäure in der beim Anilinderivat beschriebenen Art und Weise erhielten wir das

Zinndoppelsalz des salzsauren *p*-Tolyldihydrochinazolins, $C_{15}H_{14}N_2.HCl.SnCl_2$.

Weisse, in heissem Alkohol mässig, in heissem Wasser schwer lösliche Nadeln vom Schmelzpunkt 165°.

0.372 g Substanz gaben 0.123 g SnO_2.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}N_2SnCl_3$
Sn	26.01	26.37 pCt.

Salzsaures *p*-Tolyldihydrochinazolin, $C_{15}H_{14}N_2 . HCl$ wurde dargestellt durch Zerlegen der heissen, wässrigen Lösung des vorstehend erwähnten Zinndoppelsalzes mit Schwefelwasserstoff. Das Filtrat vom Schwefelzinn, auf dem Wasserbade concentrirt, liefert beim Erkalten das Salz in grossen, flachen, weissen Nadeln. Beim Auskrystallisiren grösserer Quantitäten werden mehrere Centimeter lange Krystalle erhalten.

Das Krystallwasser enthaltende Salz (2 Mol. Wasser) schmilzt bei 85°. In trockner Luft giebt die Substanz das Wasser ab und verwittert. Wasserfrei schmilzt es bei 251°.

0.557 g Substanz (wasserfrei) gaben 0.309 g Chlorsilber.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2 . HCl$
HCl	14.11	14,12 pCt.

0.197 g Substanz lieferten beim Trocknen 0.024 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2 HCl . 2H_2O$
H_2O	12.18	12.22 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{14}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$.

Dasselbe scheidet sich auf Zusatz von Platinchlorid zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats in feinen, gelben, glänzenden Nädelchen aus, die sich in salzsäurehaltigem Alkohol ohne Zersetzung lösen und daraus umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt 216°.

0.273 g Substanz gaben 0.0625 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{30}N_4PtCl_6$
Pt	22.89	22.83 pCt.

3-(*n*)-*p*-Tolyldihydrochinazolin,

Fügt man zur wässrigen Lösung des salzsauren Salzes vorsichtig Natronlauge hinzu, so fällt die Base als weisser, krystallinischer Niederschlag aus, der sich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform leicht, schwerer in Ligroïn löst. Aus ätherischer Lösung krystallisirt die neue Base in schönen, weissen, stark glänzenden Blättern, die bei 120° schmelzen und nur zum Theil unzersetzt destilliren. Bei der Destillation über erhitzten Zinkstaub verhält sich die Substanz wie die entsprechende Phenylverbindung, indem gleichzeitig Amin und Nitril entstehen.

0.179 g Substanz gaben 0.53 g Kohlensäure und 0.106 g Wasser.

0.265 g Substanz gaben 29 ccm Stickstoff bei Temp. 13° und Barom. 745 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$
C	80.74	81.08 pCt.
H	6.53	6.31 »
N	12.67	12.61 »

Einwirkung von Jodmethyl auf die Base.

Eine concentrirte Lösung der Base in Methylalkohol wurde mit überschüssigem Jodmethyl im Einschmelzrohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Es entstanden hierbei 2 Körper.

1. Beim Erkalten der Röhre hatten sich darin prächtige, grün gefärbte Nadeln von lebhaftem Metallglanz ausgeschieden. Dieselben sind ziemlich leicht zersetzlich und entstehen nur in sehr geringer Menge. Der Körper scheint dem Perjodid der Phenylbase (s. oben) zu entsprechen. Leider gaben die Jodbestimmungen keine genügend scharfen Zahlen.

Die Substanz schmilzt bei 150° und wird durch wässriges Alkali schon in der Kälte zersetzt.

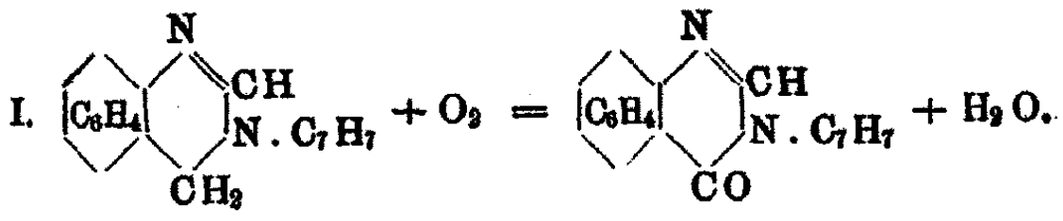
2. Aus dem Filtrat von obiger Verbindung krystallisiren nach längerem Stehen zu Büscheln vereinigte weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 186° aus, die leicht in feine, glänzende Schüppchen zerfallen. Die Verbindung entsteht als Hauptproduct und stellt das Monojodmethylat, $C_{15}H_{14}N_2 . CH_3J$, vor.

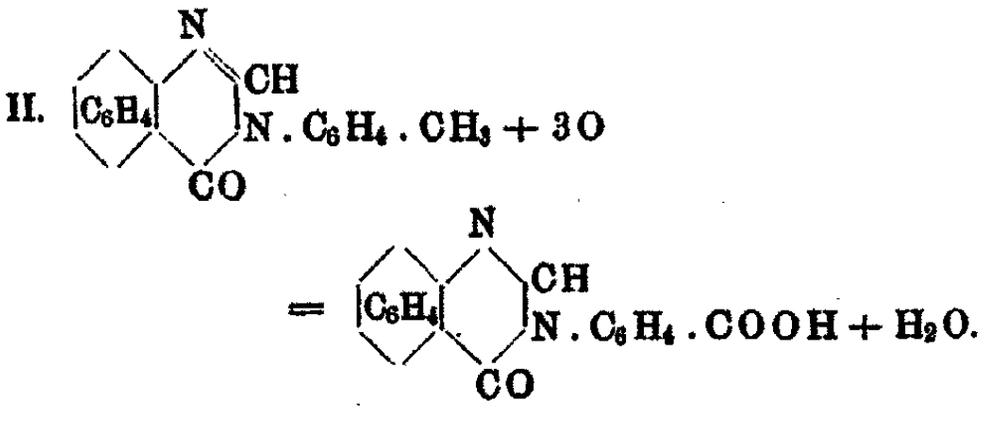
0.361 g Substanz gaben 0.234 g AgJ.

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{17}N_2J$
J	35.02	34.88 pCt.

Oxxydation des *p*-Tolyldihydrochinazolins.

Die Einwirkung von Kaliumpermanganat auf die in heissem Wasser suspendirte Base verläuft analog der des Phenyldihydrochinazolins (s. o.). Als Hauptproduct entsteht *p*-Tolylketodihydrochinazolin neben einer Säure, die aus ersterem Körper durch weitergehende Oxydation des im Tolylrest enthaltenen Methyls zu Carboxyl entstanden ist. Der Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichungen ausdrücken:

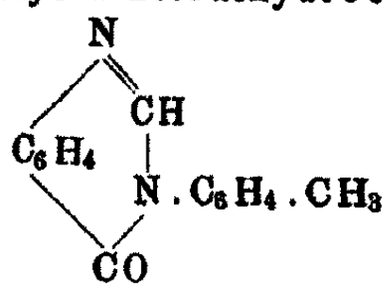
I. 

II. 

Wir bezeichnen die Säure als *p*-Ketodihydrochinazolylbenzoësäure.

10 g Base wurden mit 1 L Wasser zum Sieden erhitzt und in kleinen Portionen eine wässerige, heisse Lösung von 44 g Kaliumpermanganat eingetragen. Nach beendeter Oxydation filtrirt man vom ausgeschiedenen Braunstein ab und dampft das Filtrat ein. Aus der concentrirten Lösung schied sich eine geringe Menge Tolylketodihydrochinazolin in weissen Nadeln ab. Das Filtrat davon lieferte beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure (ein Ueberschuss ist zu vermeiden) die Chinazolylbenzoësäure in Form eines weissen, krystallinischen Niederschlages. Die Hauptmenge des Phenyldihydroketochinazolins ist im Braunsteinniederschlage enthalten und wird demselben durch Auskochen mit Alkohol entzogen.

3(*n*)-*p*-Tolyl-4-ketodihydrochinazolin,



krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langgestreckten Blättern, aus Aether in prachtvollen, breiten, glasglänzenden Nadeln, die sich schwer in heissem Wasser, leicht in den üblichen organischen Lösungsmitteln lösen, bei 146° schmelzen und unzersetzt destilliren. Die Base reagirt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin.

0.2285 g Substanz gaben 0.6385 g Kohlensäure und 0.108 g Wasser.

0.189 g Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei Temperatur 15° und Barometerstand 536 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$
C	76.21	76.27 pCt.
H	5.25	5.09 »
N	11.96	11.96 »

Tolylketochinazolinchlorhydrat, $C_{15}H_{12}N_2O.HCl$.

Aus der heissen alkoholischen Lösung der Base scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure nach kurzer Zeit das Salz in schönen, glänzenden, weissen Nadeln aus, die sich schwer in heissem Wasser, leichter in Alkohol lösen und bei 213—214° schmelzen. Das Salz giebt schon bei gelindem Erwärmen Salzsäure ab, bei der Sublimation tritt vollständige Dissociation in Base und Säure ein.

0.2965 g Substanz gaben 0.1435 g Chlorsilber.

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{12}N_2O.HCl$
Cl	11.97	13.02 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_{16}H_{12}N_2O.HCl)_2PtCl_4$.

Dasselbe fällt aus der Lösung des Chlorhydrats in Alkohol auf Zusatz von Platinchlorid in schönen, goldglänzenden Blättchen aus, deren Schmelzpunkt über 300° liegt. Das Salz ist unlöslich in absolutem Alkohol, löst sich darin aber bei Zusatz von etwas Salzsäure.

0.2985 g Substanz gaben 0.065 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{28}N_4O_2PtCl_6$
Pt	21.77	22.11 pCt.

Reduction des Tolylketodihydrochinazolins.

Dieselbe wurde nach der bei der entsprechenden Phenylverbindung angewandten Methode ausgeführt. Es resultirte ein bräunlich gefärbtes basisches Oel, das nicht fest wurde. Es löst sich in Salzsäure, giebt aber auch kein krystallisirtes Salz. In der wässerigen Lösung desselben erzeugt Sublimat einen weissen, flockigen Niederschlag. Das Verhalten des Körpers entspricht somit durchaus dem des Reductionsproductes aus der Phenylbase.

p-Ketodihydrochinazolylbenzoësäure,

$$C_8H_5N_2O.\langle C_6H_4\rangle.COOH.$$

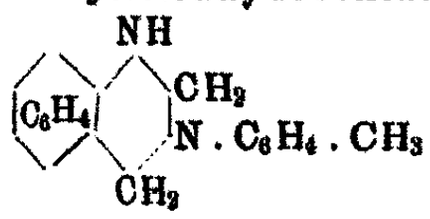
Diese Säure entsteht bei der Oxydation des Tolyldihydrochinazolins nur in geringer Menge. Sie löst sich leicht in ätzenden Alkalien und Mineralsäuren, dagegen schwer in den organischen Lösungsmitteln. Aus Alkohol krystallisirt sie in sehr kleinen, weissen, kurzen Nädelchen, die über 320° schmelzen.

0.1875 g Substanz lieferten 0.4615 g Kohlensäure und 0.0665 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{10}N_2O_3$
C	67.13	67.67 pCt.
H	3.94	3.76 »

Das **Silbersalz**, $C_{15}H_9N_2O_3Ag$, fällt als weisser, flockiger ziemlich lichtbeständiger Niederschlag aus auf Zusatz von Silbernitrat zu einer ammoniakalischen Lösung der Säure. Zu einer Analyse reichte die vorhandene Menge nicht aus.

3(*n*)-*p*-Tolyltetrahydrochinazolin,



entsteht aus Tolyldihydrochinazolin durch Behandlung mit metallischem Natrium. Es wurde genau wie bei der Phenylbase verfahren. Die Verbindung krystallisirt aus verdünntem Alkohol in schönen, weissen, glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 127°, die sich leicht in Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Alkohol und Aether lösen. Die Base sublimirt unter theilweiser Zersetzung.

0.1755 g Substanz gaben 0.519 g Kohlensäure und 0.113 g H_2O.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2$
C	80.65	80.36 pCt.
H	7.15	7.14 »

Die Lösung der Base in Salzsäure giebt auf Zusatz von Natriumnitrit einen rothen Niederschlag des Nitrosamins, das bei 100° schmilzt und sich bei höherer Temperatur unter Gasentwicklung zersetzt.

Das Nitrosamin zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Das salzsaure Tolyltetrahydrochinazolin fällt in weissen Krystallen aus, wenn man gasförmige Salzsäure in die ätherische Lösung der Base einleitet. Es ist ausserordentlich zersetzlich und wird schon durch die Luftfeuchtigkeit dissociirt. Aus diesem Grunde gelingt es nicht Salze der Base aus wässeriger Lösung darzustellen. Löst man die Tetrahydroverbindung in mässig concentrirter Salzsäure und versetzt mit Platinchlorid, so fällt ein Platindoppelsalz als gelber, rasch verharzender Niederschlag aus, der jedoch nicht die normale Zusammensetzung besitzt. Bei der Analyse wurde die Hälfte des theoretisch geforderten Platingehalts gefunden.

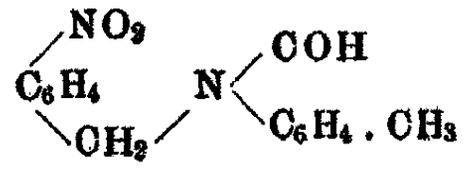
Bei der Oxydation mit Kalipermanganat entstanden dieselben Oxydationsproducte, wie aus der Tolyldihydrobase, nämlich Tolylketodihydrochinazolin neben einer sehr geringen Menge Ketodihydrochinazolylbenzoësäure.

III. Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf Natrium formo-*o*-toluid.

Die Darstellung der Natriumverbindung geschieht in der schon angegebenen Weise durch Erhitzen einer Benzollösung des Toluids mit Natriumdraht und nimmt ungefähr 5—6 Stunden in Anspruch.

Die Umsetzung mit *o*-Nitrobenzylchlorid vollzieht sich ziemlich rasch. Die weitere Verarbeitung des Reactionsproductes geschieht nach ebenfalls schon erwähnter Methode.

o-Nitrobenzylformo-*o*-toluid,



krystallisirt nur schwierig und scheidet sich erst nach langem Stehen der alkoholischen Lösung des Rohproductes in feinen, gelben, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln aus, die durch nochmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt wurden. Schmelzpunkt 76°.

0.198 g Substanz gaben 0.485 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.

0.1585 g Substanz gaben 14.25 ccm Stickstoff bei 12° T. und 744 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$
C	66.80	66.66 pCt.
H	5.30	5.18 »
N	10.44	10.37 »

Die Reduction des *o*-Toluids erfolgte in der früher angegebenen Weise mit Zinn und Salzsäure.

Das Zinndoppelsalz, $C_{15}H_{14}N_2 . HCl . SnCl_2$, scheidet sich stets ölig aus und ist nur sehr schwierig zum Krystallisiren zu bringen. Es ist löslich in heissem Wasser und Alkohol. Durch Zerlegen der verdünnten alkoholischen Lösung mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen des Filtrats wurde das salzsaure

o-Tolyldihydrochinazolin, $C_{15}H_{14}N_2 . HCl$,

als amorphe gelblich gefärbte Masse erhalten. Es gelang nicht den Körper in den krystallinischen Zustand überzuführen. Dagegen giebt das Salz mit Platinchlorid ein gut krystallisirendes

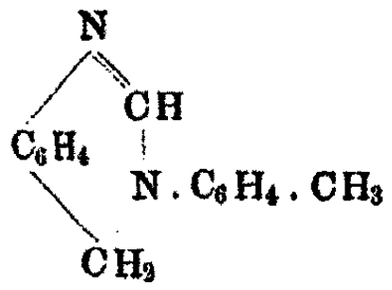
Platindoppelsalz, $(C_{15}H_{14}N_2 . HCl)_2 . PtCl_4$,

in Form eines gelben Niederschlages, der durch Krystallisation aus salzsäurehaltigem Alkohol gereinigt wurde. Feine, glänzende Nadeln von orangegelber Farbe, die bei 210° schmelzen.

0.1525 g Substanz lieferten 0.0345 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{30}N_4PtCl_6$
Pt	22.62	22.83 pCt.

3(*n*)-*o*-Tolyldihydrochinazolin,



Versetzt man die wässerige Lösung des Chlorhydrats mit Alkali, so fällt die Base ölig aus. Durch Extrahiren mit Aether erhielten wir sie nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als gelblich gefärbtes, nicht unzersetzt destillirendes Oel, das auch bei sehr niedriger Temperatur nicht krystallisirte.

0.255 g Substanz gaben 28 ccm Stickstoff bei 17° T. und 739 mm Barometerstand.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2$
N	12.38	12.61 pCt.

Die mit metallischem Natrium ausgeführte Hydrirung der Base lieferte ein halbfestes Product, welches nach langem Stehen theilweise krystallinische Beschaffenheit annahm. Die Menge der daraus isolirten, feinen Nadeln war für eine Untersuchung leider ungenügend, doch ist wohl kein Zweifel, dass in dieser Substanz die Tetrahydrobase, $C_{15}H_{16}N_2$ vorliegt. Auch entspricht das Verhalten des krystallinischen Rohproducts durchaus dem der beiden anderen schon beschriebenen Tetrahydroverbindungen. Wie diese löst es sich in Säuren und vereinigt sich damit zu leicht dissociirenden Salzen. In der salzsauren Lösung erzeugt Platinchlorid einen gelben, krystallinischen, leicht zersetzlichen Niederschlag eines Platinsalzes, dessen Platinbestimmung, wie bei den entsprechenden beiden anderen Salzen einen um die Hälfte zu geringen Platingehalt ergab.

Mit dem Studium der Einwirkung von *o*-Nitrobenzylchlorid auf eine Reihe anderer Amine sind wir zur Zeit beschäftigt und hoffen bald darüber berichten zu können.

485. Wilh. Vaubel: Erwiderung auf G. Vortmann's Abhandlung über das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren und Metallsalze.

(Eingegangen am 17. October.)

In No. 12 dieser »Berichte« bringt G. Vortmann eine Abhandlung über das Verhalten des Natriumthiosulfats gegen Säuren und Metallsalze, in welcher er mittheilt, dass er bei seinen Untersuchungen über diesen Gegenstand zu wesentlich anderen Ergebnissen gelangt wie ich.

Meiner Ansicht nach zersetzt sich die freie Thioschwefelsäure in Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd und erst durch deren gegenseitige Umsetzung bildet sich Schwefeldioxyd, freier Schwefel und Wasser.

Vortmann giebt die Hauptsache, die Bildung von Schwefelwasserstoff, zu, glaubt aber auf Grund seiner Versuche zu der Annahme berechtigt zu sein, dass sich anstatt des Schwefeltrioxyds sogleich Schwefeldioxyd und freier Sauerstoff bilde und dass sich freier Schwefel ausscheide durch Einwirkung des freien Sauerstoffs auf Schwefelwasserstoff, mitunter auch des Schwefeldioxyds auf Schwefelwasserstoff. Aus der Einwirkung dieser Zersetzungsproducte auf unzersetztes Natriumthiosulfat bilden sich Tetra- und Pentathionsäure. Die auch von mir beobachtete Bildung dieser Polythionsäuren ist leider durch ein Versehen in meiner Mittheilung unerwähnt gelassen worden, wird aber bei meinen ferneren Untersuchungen über diesen Gegenstand eingehend berücksichtigt werden.

Von Vortmann's acht Versuchen, die er zum Beweise für die Richtigkeit seiner Ansicht anführt, sind nur zwei, welche gegen das von mir Gesagte sprechen. Bei seiner Untersuchung des Verhaltens des Natriumthiosulfats gegen verdünnte Salzsäure und gegen Aluminiumchlorid kann Vortmann keine Spur von Schwefelsäure nachweisen. Dies mag für die Salzsäure richtig sein, insofern, als es sich auf eine verdünnte Säure bezieht, wo ausserdem die Zersetzungsproducte Gelegenheit haben, auf unzersetztes Natriumthiosulfat einzuwirken unter Bildung von Polythionsäuren. Jedenfalls werde ich nicht versäumen, neue Versuche in dieser Richtung anzustellen, bis zu deren Beendigung ich diese Frage unberücksichtigt lassen werde.

Von den übrigen sechs Versuchen Vortmann's spricht keiner gegen meine Ansicht.

Die von mir erhaltenen Versuchsergebnisse lassen die Annahme einer Zersetzung der Thioschwefelsäure in Schwefelwasserstoff und Schwefeltrioxyd nicht abweisen. Der überzeugendste Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht ist die Umsetzung zwischen Silberoxyd und Natriumthiosulfat, wobei sich, wie ich in meiner früheren Arbeit

bewies, die theoretisch berechneten Mengen von Natriumsulfat und Silbersulfid bilden.

Es wäre doch sonderbar, wenn der nach Vortmann's Ansicht entstehende, aber nirgends nachgewiesene, freie Sauerstoff gerade sämmtliches Schwefeldioxyd oxydiren sollte, so dass die theoretisch berechneten Mengen entstehen.

Meine Untersuchungen über die Zersetzung des Natriumthiosulfats werde ich fortsetzen, theils um die von mir geäusserte Ansicht noch mehr zu stützen, theils um die Ursachen zu erforschen, welche bei der Zertsezung des Natriumthiosulfats durch sog. sehr starke und sehr schwache Säuren ein Auftreten von Schwefelwasserstoff veranlassen, während dies bei anderen Säuren nicht geschieht.

Giessen, den 15. October 1889.

Nächste Sitzung: Montag, 28. October 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. October 1889.

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

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Ankersmit, H. J., Barbezat, Ch., Robertson, S., Rusterholz, A., Ehrlich, S., } Zürich;
Weil, Dr. Alb., Schoeller, Max, } Freiburg i. B.;
Gunning, Prof. J. W., Amsterdam;
Bruns, Dr. W., Apotheker, Celle;
Abbott, John W., Göttingen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Dodge, Frank D., Ph. B., Columbia College, New-York City, U. S. A. (durch E. Waller und E. Gudeman);
Jacobs, Dr. Erich, Flemmingstr. 1, II, NW., Berlin (durch C. Bischoff und C. Virchow);
Herz, R., Schlegelstr. 32 II, Jansen, R., Marienstr. 25 II, Philips, A., Marienstr. 24 II, } Berlin (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);
Fennel, Prof. Carl, Apotheker und Lehrer am Cincinnati College of Pharmacy, Cincinnati (durch O. S. Salomon und F. A. Kalckhoff);
Vaubel, Dr. W., Assist. a. chem. Universitäts-Laboratorium Giessen (durch Alex Naumann und Ferd. Tiemann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

396. Ladenburg, A. Handwörterbuch der Chemie. 35. Lfrg. (Naphtalingruppe.) Breslau 1889.

134. Roscoe, H. E. und Schorlemmer, C. Ausführliches Lehrbuch der Chemie. IV. Bd. 4. Abthlg. Braunschweig 1889.

622. Peckolt, Theodoro e Gustavo. Historia das plantas medicinaes e uteis do Brazil. I und II. Rio de Janeiro 1888, 1889.

623. Brunner, Henry. Analyse chimique qualitative. Lausanne, Paris 1889.

Der Vorsitzende:
A. W. Hofmann.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

486. C. Böttinger: Ueber Benzoyltannin.

(Eingegangen am 17. October.)

Vor etwas über 5 Jahren theilte ich in diesen Berichten [1]) Erfahrungen mit, welche ich gesammelt habe gelegentlich der Acetylirung der Gallussäure, des Tannins und solcher natürlich vorkommender Gerbstoffe, welche durch Brom [2]) nicht aus der wässerigen Lösung gefällt werden. Selbstverständlich lassen sich nach demselben Verfahren auch die Gerbstoffe (ebenso die Farbstoffe des Blau- resp. Gelbholzes) acetyliren, deren wässerige Lösung mit Brom einen Niederschlag erzeugt, hierbei unterlaufen aber leicht Gemische. Später hat Hr. E. Baumann [3]) eine Methode über die Benzoylirung in Wasser gelöster hydroxylhaltiger Körper veröffentlicht und nachher noch in Gemeinschaft mit L. v. Udránsky [4]) Benzoylchlorid als Reagens auf die Hydroxylgruppe empfohlen.

Es lag nahe diese Methode auf das Tannin und die natürlichen Gerbstoffe zu übertragen. Da dies von Seiten des Hrn. Baumann nicht geschehen ist, so möchte ich in folgenden Zeilen meine Er-

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1503.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 238, 366; 246, 124.
[3]) Diese Berichte XIX, 3218.
[4]) Diese Berichte XXI, 2744.

fahrungen über die Benzoylirung des Tannins mittheilen, wozu ich bemerke, dass ähnliche auch für sämmtliche, mir zugängliche, natürliche Gerbstoffe gelten; doch unterscheidet sich das Benzoyltannin von den entsprechenden Verbindungen der natürlichen Gerbstoffe in mancher Hinsicht, so z. B. zeigt es ein anderes Verhalten gegen concentrirte warme Schwefelsäure wie diese, doch glaube ich mich mit der Beschreibung des Ersteren begnügen zu können.

Wird eine mit fünf Cubikcentimeter concentrirter Natronlauge versetzte kalte, verdünnte, wässerige Lösung von 3 g Tannin mit Benzoylchlorid versetzt und umgeschüttelt, so erfolgt Reaction: die Lösung wird zunächst missfarbig, dunkel, roth, erwärmt sich etwas, lichtet dann ganz auf, während sich aus der nahezu farblosen Flüssigkeit eine weisse schmierige Masse abscheidet, die alsbald zu kleinen schneeweissen Kugeln erstarrt. Diese werden abfiltrirt und mit kaltem Wasser gewaschen. Diese Substanz ist jedoch nicht Benzoyltannin, sondern ein Gemenge oder auch lose additionelle Verbindung desselben mit Benzoësäureanhydrid, welches durch Behandeln mit kochendem Wasser, kaltem Alkohol oder Aether zerlegt wird. Ich verwendete Aether, mit welchem ich das lufttrockene Product wiederholt extrahirte. Dasselbe verwandelt sich durch mechanische Bindung von Aether in eine teigige Masse. Der anhaftende Aether wurde durch gelindes Erwärmen des extrahirten Rückstandes verjagt, die Masse mit Wasser übergossen, wodurch sie erstarrte, aufs Filter gebracht, nochmals mit Wasser gewaschen, hiernach getrocknet.

Die Substanz bildet ein körnig krystallinisches, besser sandiges, licht gelb gefärbtes Pulver, welches sich nicht in kochendem Wasser auflöst. Es schmilzt darin zur teigigen Masse, ebenso in kochendem Alkohol, in dem es nahezu unlöslich ist. Wässeriges Ammoniak greift den Körper nicht an, verdünnte kalte Natronlauge löst ihn erst nach längerer Berührung, auch kochende verdünnte Natronlauge braucht hierzu Zeit; sonach kann in dem Körper keine freie Carboxylgruppe enthalten sein. Die Substanz bläht beim Erhitzen im Reagensrohr auf, verkohlt und entsendet kratzend erstickend riechende Dämpfe. Wird sie mit Wasser unter Druck erhitzt, so wird sie zunächst teigig, ist bei 150° ganz flüssig, aber selbst nach zweistündigem Erhitzen auf 165° ist nur verhältnissmässig wenig derselben gespalten. In heissem Anilin und Dimethylanilin löst sich der Körper. Wird die Anilinlösung angesäuert, nachher ohne Weiteres mit Aether extrahirt, so hinterlässt dieser schön krystallisirendes Benzanilid. Der in Wasser und in Aether unlösliche Rückstand bildet seinem Verhalten gegenüber verdünnter Natronlauge nach ein Anilinderivat des Tannins. Die angesäuerte Dimethylanilinlösung giebt an Aether nichts ab.

Das Benzoyltannin löst sich in concentrirter Schwefelsäure bei gelindem Erwärmen im Wasserbade auf. Es entweicht gerade noch

wahrnehmbar Schwefligesäure. Wird die Lösung mit Wasser versetzt und hernach ohne Weiteres wiederholt mit Aether ausgeschüttelt, so nimmt dieser ein Gemisch von Gallussäure und Benzoësäure auf, wie die Behandlung des Verdampfungsrückstandes, der etwas mehr wiegt, wie das angewandte Benzoyltannin, beim Erhitzen für sich, wobei Benzoësäure sublimirt und die rothgelben, Gallussäure charakterisirenden Dämpfe sichtbar werden, oder mit kochendem Wasser zeigt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich Benzoësäure blättrig ab, das Filtrat giebt mit Natronlauge die bekannte Färbung, mit Höllenstein und Ammoniak die Reduction der Gallussäure. Auch das Tannin löst sich in warmer concentrirter Schwefelsäure. Setzt man zu dieser Lösung Wasser und schüttelt mit Aether aus, so nimmt dieser Gallussäure auf. Die Reaction verläuft glatt. Die von mir aus der Gallussäure gewonnene Digallussäure[1]) kann folglich in keiner näheren Beziehung zum Tannin stehen.

Nachschrift.

Benzoyltannin und Phenylhydrazin. Das Benzoyltannin löst sich in warmem Phenylhydrazin unter geringem Schäumen auf, indem es völlig zersetzt wird. Man fügt warmes Wasser zur Lösung, schüttelt um, säuert mit Salzsäure an, giesst die Lösung ab und kocht den abgeschiedenen hellgelben Körper mit Wasser wiederholt aus. Der wässerige gelbe Auszug (I.) scheidet nach dem Erkalten einige Nadeln aus, enthält wesentlich salzsaures Phenylhydrazin, keinen Salmiak. Der in Wasser unlösliche Stoff wird nach dem Trocknen in kochendem Aether gelöst; aus dieser Lösung (II.) fällt ein Körper, der sich in kaltem Aether schwer, in kochender verdünnter Natronlauge löst, in langen farblosen Nadeln krystallisirt, während die Mutterlauge einen zweiten, sie gelb färbenden Körper enthält.

Das Benzoylderivat der Eichenrindegerbsäure löst sich in erwärmtem Phenylhydrazin unter starkem und langdauerndem Schäumen. Wird diese Lösung behandelt, wie vorhin angegeben, so beobachtet man bei I und II genau dasselbe, es bleibt aber ein in Aether unlöslicher, in verdünnter Natronlauge löslicher, braungelber Körper übrig (III.), dessen Gewicht aber nur etwa 40 pCt. von dem des angewendeten Benzoylderivates beträgt, so dass also ein glatter Umtausch von Benzoyl und dem Rest des Phenylhydrazins nicht stattgefunden hat.

Da nun die brombaltigen Abkömmlinge der Eichenrindegerbsäure mit salzsaurem Hydroxylamin[2]) reagiren, die echten Gerbstoffe (zum

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1475.

[2]) Diese Berichte XVI, 2710.

Unterschied vom Tannin so genannt) von salzsaurem Phenylhydrazin und essigsaurem Natron [1]) angegriffen werden, so scheint mir das angegebene Resultat Licht in das dunkle Gebiet der Gerbstoffe zu werfen. Nach unseren heutigen Erfahrungen muss in der Eichenrindegerbsäure z. B., eine Ketongruppe oder Phloroglucin in der Ketoform vorkommen. Nach Obigem bleibt nur übrig, anzunehmen: die Eichenrindegerbsäure ist ein Gemisch zweier Körper, von denen der eine wenigstens ein ähnliches Verhalten zeigt, wie Tannin, oder aber, und dies dünkt mir wahrscheinlicher: der in der Eichenrindegerbsäure vorhandene, die Ketongruppe enthaltende Rest ist abspaltbar und reagirt für sich mit Phenylhydrazin. Ich zeigte ja, dass die Gerbsäure des Eichenholzes, welche Brom nicht aus der wässrigen Lösung fällt, ein in Wasser nahezu unlösliches Bromderivat liefert, sobald ihrem Molekül mindestens ein Mal die Gruppe Acetyl einverleibt ist.

Sobald ich Zeit habe, werde ich das Studium der Körper aufnehmen.

Worms, den 19. October 1889.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 366. Schüttelt man beispielsweise den Auszug der Eichenrinde mit Phenylhydrazin, so trübt sich die Flüssigkeit und scheidet beim Stehen einen gelben Körper ab. Wird die Mischung gekocht, so löst sich die Färbung, es entweicht ein gasförmiger Körper. Aus der erkaltenden Lösung scheidet sich ein gelber Stoff in reichlicher Menge aus. Das Eichenrinderoth oder Eichenrindephlobaphen, sowie die verwandten Stoffe werden bei längerer Berührung mit verdünnter Salpetersäure unter lebhafter, zu mässigender Reaction aufgelöst. Wird die Lösung so verarbeitet, wie bei der Darstellung von glyoxylsaurem Kalk gebräuchlich, so gewinnt man, neben viel Oxalsäure, ein schwer lösliches Kalksalz, welches kein Oxalat ist, sowie ein sehr leicht lösliches Kalksalz, welches den Kalkgehalt und die Eigenschaften des trioxybuttersauren Kalkes von Herzfeld besitzt. Bestätigt die weitere Untersuchung die Identität beider Salze, so ist damit die Constitution der Eichenrindegerbsäure nahezu aufgeklärt und Beziehungen derselben zur Lävulose festgestellt.

487. E. Bornemann: Ueber *p*-Toluidindioxalat. (Notiz.)

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

In der Literatur stimmen die Angaben über den Krystallwassergehalt des *p*-Toluidindioxalats nicht überein. Rosenstiehl [1]) führt dieses Salz mit 1 Molekül Wasser an, das Handbuch von Beilstein [2]) ohne Krystallwasser. Bei nochmaliger Untersuchung dieses Salzes hat sich herausgestellt, dass dasselbe $^1/_2$ Molekül Wasser besitzt.

p-Toluidindioxalat wurde zu diesem Zweck aus verdünnter, ätherischer Lösung chemisch reinen *p*-Toluidins mit ätherischer Oxalsäurelösung gefällt, aus Wasser umkrystallisirt und mit Normalnatronlauge titrirt. Als Indicator diente Phenolphtaleïn, welches gegen *p*-Toluidin völlig indifferent ist.

3.94 g *p*-Toluidindioxalat gebrauchen:

40 ccm Normallauge, berechnet auf Salz mit 0 Molekül Wasser.
38.25 » » » » » » $^1/_2$ » »
36.65 » » » » » » 1 » »

Es wurden verbraucht: 1. 38.25 ccm, 2. 38.25 ccm.

Die Normallauge wurde auf eine abgewogene Menge Kaliumtetraoxalats eingestellt, auch wurde frisch ausgekochtes, destillirtes Wasser angewandt. Die Bürette ward durch Auswägen geprüft.

p-Toluidindioxalat besitzt demnach die Formel:

$$C_6H_7NH_2 + \begin{matrix} COOH \\ \cdot \\ COOH \end{matrix} + {}^1/_2\,aq.$$

Das Salz ist völlig luftbeständig und behält bis 70° C. constantes Gewicht. Höher erhitzt, tritt allmählich Zersetzung ein, die Krystalle werden matt und zerfallen in ihre Componenten.

[1]) Polyt. Journ. 1872, II, 326 (vergl. Schultz, Chemie d. Steinkohlentheers).
[2]) Beilstein 1888, II, 332.

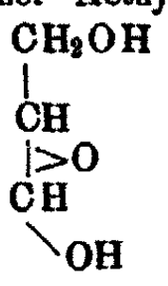
488. Max Siegfried: Ueber die Aethylenmilchsäure.

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

Wislicenus hatte im Jahre 1868 durch Dossios [1]) das Verhalten der Fleischmilchsäure gegen Oxydationsmittel untersuchen lassen. Weil Dossios als Oxydationsproduct Malonsäure erhielt, schrieb Wislicenus der Paramilchsäure die Constitution einer Aethylenmilchsäure, $CH_2OH . CH_2 . COOH$, zu, eine Ansicht, die durch seine eignen Arbeiten über die Paramilchsäure [2]) als unhaltbar erwiesen wurde. Er fand bei der Oxydation von reiner Fleischmilchsäure keine Spur von Malonsäure, sondern Essigsäure und Ameisensäure und bewies, dass die Paramilchsäure ebenso wie die Gährungsmilchsäure Aethylidenmilchsäure, $CH_3 . CHOH . COOH$, ist. In derselben Zeit machte Wislicenus die Beobachtung, dass die Mutterlaugen des paramilchsauren Zinks ein nicht krystallisirendes in Alkohol leicht lösliches Zinksalz enthielten, dessen Reindarstellung wegen der geringen Menge nicht gelang [3]). Er constatirte, dass es nicht das Salz der Hydracrylsäure war, indem er zeigte, dass auch ein Gemenge des Zink- und Calciumsalzes nicht krystallisirte und dass die Säure mit Jodwasserstoff erhitzt keine β-Jodpropionsäure lieferte. Er vermuthete jetzt, dass diese Säure die Ursache gewesen sei, warum Dossios bei der Oxydation der aus Fleisch gewonnenen Säure Malonsäure erhalten hatte, und sprach sie als Aethylenmilchsäure an.

Wislicenus hielt sie für identisch mit der Milchsäure, welche er aus Aethylenchlorhydrin durch Einwirkung von Cyankalium und Verseifen des gebildeten Aethylencyanhydrins dargestellt hatte, weil auch diese Säure ein nicht krystallisirendes Zinksalz bildete und bei mehreren Versuchen durch Jodwasserstoff nicht in β-Jodpropionsäure verwandelt wurde.

Der Hydracrylsäure [4]) schrieb er zum Theil wegen der Verschiedenheit mit seiner synthetischen Milchsäure, deren Entstehung unzweifelhaft die Constitution einer Aethylenmilchsäure, $CH_2OH . CH_2 . COOH$, ergab, die Formel:



zu.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 146, 168.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 167, 302.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 166, 4 und 167, 355.

[4]) Ann. Chem. Pharm. 166, 43.

Während durch die Arbeiten von Kaysser [1]) und Erlenmeyer [2]) gezeigt wurde, dass die synthetische Aethylenmilchsäure Hydracrylsäure ist, gelang es letzterem nicht, das von Wislicenus beschriebene Zinksalz der vermeintlichen Aethylenmilchsäure aus Fleischextracten zu erhalten [3]). Ebenso konnte Klimenko [4]) aus Fleischmilchsäure ein amorphes in Alkohol leicht lösliches Zinksalz nicht erhalten.

Wegen der Bedeutung, welche eine zweite Aethylenmilchsäure für Chemie und Physiologie haben würde, untersuchte ich grössere Mengen von Fleischmilchsäure, welche ich bei Verarbeitung von Pferdefleisch erhielt, auf den Gehalt an dieser Säure. In allen Fällen erhielt ich geringe Mengen eines nicht krystallisirenden in Alkohol leicht löslichen Zinksalzes. Die Mutterlaugen des aus 50 kg Pferdefleisch dargestellten Zinkparalactates wurden wiederholt eingeengt, mit Alkohol versetzt und nach einigen Tagen von den ausgeschiedenen Krystallen des Paralactates befreit, bis sich nach mehrtägigem Stehen der alkoholischen Lösung keine Krystalle absetzten. Nach Verdampfen des Alkoholes hinterblieb ein syrupöses Zinksalz, welches alle Eigenschaften des von Wislicenus beschriebenen hatte. Weder das Zink- noch das Kalksalz konnten auf irgend eine Weise zur Krystallisation gebracht werden, noch auch ein Gemisch gleicher Theile derselben. Ebenso lieferte die freie Säure mit Jodwasserstoff im Rohr erhitzt keine Spur von β-Jodpropionsäure. Das Natrium- und Silbersalz wurden krystallinisch durch Alkohol und Aether gefällt. Auch Wislicenus hatte ein krystallinisches Natriumsalz erhalten und den Natriumgehalt in der bei 160° getrockneten Verbindung zu 24.2 pCt. gefunden. Die Natriumbestimmungen des von mir dargestellten Salzes lieferten etwas höhere Werthe:

I. 0.1650 g Substanz gaben 0.1314 g Natriumsulfat.

II. 0.1407 g Substanz gaben 0.1880 g Natriumsulfat.

III. 0.0487 g Substanz (nach zweimaliger Umkrystallisation) gaben 0.0387 g Natriumsulfat.

	Gefunden:		
	I.	II.	III.
Na	25.79	25.81	25.74 pCt.

Das Silbersalz gab folgende Zahlen:

0.2417 g Substanz gaben 0.0432 g Wasser und 0.1325 g Kohlensäure und 0.1533 g Silber.

Gefunden:					
H	1.98 pCt.	C	14.95 pCt.	Ag	63.43 pCt.

[1]) Inaug.-Diss. von A. Kaysser. München, Th. Ackermann, 1875.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 191, 268.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 191, 266.
[4]) Diese Berichte IX, 1604.

Die Analysenwerthe beider Salze entsprechen nicht den für die milchsauren Salze berechneten. Setzt man jedoch in den Zahlen der Analyse des Silbersalzes für Silber durchgängig den Werth von Wasserstoff ein, so erhält man als Formel für die dem Salz zu Grunde liegende Säure allgemein: $(CH_2O)n$.

Nach dieser Substitution erhält man folgende Analysenwerthe:

0.08954 g Substanz gaben 0.03614 g Kohlenstoff und 0.0062 g Wasserstoff.

	Gefunden	Ber. für CH_2O
H	6.91	6.66 pCt.
C	40.23	40.00 »

Der weitere Verlauf der Untersuchung klärt diese Zahlen auf.

Die Beobachtung, dass das durch Aether aus der alkoholischen Lösung gefällte Zinksalz nicht völlig in Wasser löslich war und dass dieser unlösliche Theil Kohlenstoff enthielt, liess erwarten, dass mit Hülfe dieses unlöslichen Zinksalzes eine Reindarstellung der Säure möglich sei, denn Zinkparalactat bildet beim Fällen aus der wässrig-alkoholischen Lösung durch Aether keine unlösliche Verbindung. Deshalb wurde der ganze noch vorhandene Theil des Zinksalzes in Alkohol gelöst und das durch Aether ausgeschiedene Salz mit Wasser auf dem Dampfbade digerirt, der unlösliche sehr voluminöse Theil abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Das alkoholisch-ätherische Filtrat reagirte nach dem Verjagen des Alkohols und Aethers stark sauer und löste Zinkcarbonat unter Aufbrausen, enthielt auch noch Zinksalz. Es wurde mit etwas kohlensaurem Zink gekocht und mit dem wässrigen Filtrat von dem unlöslichen Salze vereint abgedampft, in Alkohol aufgenommen und mit Aether gefällt.

Dieses Verfahren wurde so oft wiederholt, bis eine Probe des wässrigen Filtrates krystallisirte, also höchstens noch Spuren des gummiartigen Zinksalzes enthielt. Versuche, das unlösliche, wahrscheinlich basische Salz auf einem einfacheren Wege, durch Kochen mit Zinkstaub oder anhaltendes Erhitzen der alkoholischen Lösung zu erhalten, hatten nur wenig Erfolg.

Dieses unlösliche Zinksalz, welches nach einer Analyse 51.6 pCt. Zink besass, wurde mit Schwefelsäure zersetzt und die klare Lösung schnell mit alkoholfreiem Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine starksaure Flüssigkeit, die beim Verdunsten des Wassers eine geringe Menge äusserst feiner Nadeln zurückliess, welche bei 166—167° schmolzen. Auf diese Weise wurde ca. 0.1 g Substanz gewonnen, die bei der Elementaranalyse Zahlen lieferte, welche mit den für Acetylmilchsäure berechneten übereinstimmen.

0.0822 g Substanz gaben 0.0437 g Wasser und 0.1366 g Kohlensäure.

Ber. für $C<^{CH_3}_{H}_{COOH}^{OOC_9H_3}$		Gefunden
C	45.45	45.32 pCt.
H	6.06	5.91 »

Zieht man die leichte Zersetzlichkeit der Acetylmilchsäure, welche, wie ich zeigen werde, identisch mit der von Wislicenus aus Gährungsmilchsäure dargestellten, nicht krystallisirt erhaltenen ist, in Betracht, so finden die oben mitgetheilten Analysen des Natrium- und Silbersalzes ihre Erklärung. Die Natrium-Bestimmungen lieferten Werthe, welche zwischen den für essigsaures und milchsaures Natron berechneten liegen.

Das von Wislicenus dargestellte und analysirte Natriumsalz hatte einen Natriumgehalt, der einem Gemenge von gleichen Theilen beider Salze genau entspricht.

	Berechnet	Gefunden
Na	24.2	24.2 pCt.

Die bei der Elementaranalyse des Silbersalzes nach Substitution von Wasserstoff für Silber sich ergebenden Werthe für Kohlenstoff und Wasserstoff erforderten als Formel der Säure $(CH_2O)n$, welcher sowohl die der Milchsäure als auch die der Essigsäure entspricht. Die Silberbestimmung aber zeigte, dass nicht essigsaures oder milchsaures Silber, sondern nur ein Gemenge beider vorliegen konnte.

Der Grund, warum das Zinksalz der Acetylmilchsäure beständig erscheint — nach Analogie der bei dem Silber- und Natriumsalz gemachten Erfahrungen sollte man erwarten, dass man beim Sättigen einer wässrigen Lösung mit Zinkcarbonat ein Gemenge von essigsaurem und milchsaurem Zink und nicht das gummiartige acetylmilchsaure Salz erhielte — liegt darin, dass essigsaures und milchsaures Zink auch in wässriger Lösung sehr leicht geringe Mengen acetylmilchsaures Zink bilden, dieses aber viel essigsaures und milchsaures Salz an der Krystallisation hindert.

Das amorphe, in Alkohol leicht lösliche Zinksalz, welches zuerst Wislicenus als Bestandtheil des paramilchsauren Zinks fand, und das nach meinen Beobachtungen nie fehlt, ist also acetylmilchsaures Zink. Die merkwürdige Thatsache, dass in wässriger Lösung aus paramilchsaurem und essigsaurem Zink das Salz der Acetylmilchsäure entsteht, habe ich durch viele Versuche bestätigt gefunden. Man erhält stets durch Kochen der Lösung beider Salze in der Mutterlauge jenes gummiartige Zinksalz, das durch seine Eigenschaft, in Alkohol in jedem Verhältniss löslich zu sein und durch Aether zum Theil als basisches Salz gefällt zu werden, welches mit Schwefelsäure zersetzt und mit Aether extrahirt die feinen Nadeln der Acetylmilchsäure

liefert, charakterisirt ist. Diese Reaction findet ihre Erklärung in der Eigenschaft des essigsauren Zinks, beim Kochen seiner wässerigen Lösung ein lösliches basisches Salz und freie Essigsäure zu bilden.

In den Fleischflüssigkeiten sind stets wenigstens Spuren von Essigsäure vorhanden, denn geringe Mengen sind in den Muskeln selbst nachgewiesen worden, während grössere bei beginnender Fäulniss entstehen. Wislicenus hat in der That aus solchen Extracten mehr gummiartiges Zinksalz erhalten, wo das Fleisch vor seiner Verarbeitung mehrere Tage gelegen hatte, als aus den käuflichen Fleischextracten, die aus ganz frischem Fleisch dargestellt werden, Erfahrungen, welche auch ich wiederholt gemacht habe. Dass Erlenmeyer und Klimenko jenes Salz nicht in den Mutterlaugen des paramilchsauren Zinks nachweisen konnten, wird dadurch bedingt gewesen sein, dass sie die wässrige Lösung der Milchsäure vor dem Sättigen mit Zinkoxyd zum Sieden erhitzt haben, so dass die geringen Mengen vorhandener Essigsäure sich verflüchtigen konnten.

Darstellung der krystallisirten Acetylmilchsäure.

Acetylmilchsäure entsteht, wie schon erwähnt, beim Kochen einer Lösung von paramilchsaurem und essigsaurem Zink. Hierbei erhält man eine nicht unbeträchtliche Menge eines syrupösen, in Alkohol leicht löslichen Salzes, das jedoch nur zum kleinen Theil aus acetylmilchsaurem Zink besteht, denn bei längerem Stehen der alkoholischen Lösung findet eine reichliche Ausscheidung von Krystallen des paramilchsauren und essigsauren Zinks statt. Aus der alkoholischen Lösung fällt Aether basisches Salz, aus dem durch Zersetzen mit Schwefelsäure und Extraction mit Aether die dünnen Nadeln der Acetylmilchsäure vom Schmelzpunkt 166° erhalten werden. Dieselben bilden sich direct beim anhaltenden Abdampfen von Paramilchsäure mit 30 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade. Auf beiden Wegen ist jedoch die Ausbeute eine äusserst schlechte. Einigermassen günstige Resultate gaben folgende Versuche:

1. In eben geschmolzenes, wasserfreies, essigsaures Zink (4 Theile) wurde allmählich feingepulvertes Zinkparalactat (1 Theil) eingetragen; die Masse wurde so lange im zähen Fluss erhalten, bis sie einen gleichmässigen Teig bildete. Die erkaltete Schmelze, welche vollständig in Alkohol löslich war, wurde mit heissem Wasser digerirt und nach dem Erkalten mit Schwefelsäure zersetzt und schnell mit alkoholfreiem Aether ausgezogen. Der Aether hinterliess einen Syrup, der durch Lösen in Wasser, Filtriren und Eindampfen der mit einem Drittel Volumen Eisessig versetzten Lösung zum kleinen Theil krystallisirt erhalten wurde. Auf porösen Thonplatten wurden die Krystalle vom Syrup getrennt.

2. Paramilchsäure (1 Theil) wurde mit Eisessig (1 Theil) und trocknem essigsaurem Natron (1.5 Theile) im Rohr 4 Stunden auf 180° erhitzt, unter Zusatz von Schwefelsäure mit Aether extrahirt, der nach Verdunsten des Aethers gebliebene Rückstand wie im 1. Versuche weiter behandelt. Die Ausbeute ist auch hier gering.

Die so dargestellte Acetylmilchsäure zeigt die Krystallform und den Schmelzpunkt der aus den Fleischextracten erhaltenen. Der Grund der geringen Ausbeuten liegt darin, dass stets auch bei Anwendung alkoholfreien Aethers geringe Mengen einer öligen Substanz entstehen, welche die Krystallisation verhindern. Diese lässt sich nur durch Wasser abscheiden, wobei, selbst wenn man vor dem Abdampfen Eisessig hinzufügt, die Acetylmilchsäure eine partielle Zersetzung erfährt, die gebildete Milchsäure aber wesentlich die Krystallisation hemmt. Das rasche Eindampfen auf dem Wasserbade ist dem langsamen Verdampfen im Vacuum vorzuziehen. Die Acetylmilchsäure ist in Alkohol und den meisten Lösungsmitteln leicht löslich; beim Stehen wird sie jedoch alkoholunlöslich und schmilzt dann bei 300° noch nicht, höher erhitzt zersetzt sie sich ohne zu schmelzen. Während die frisch bereitete Säure sich ungemein leicht durch Wasser zersetzen lässt, gelingt die Verseifung bei der in Alkohol unlöslichen Modification nur sehr schwer durch Alkalien.

Die Lösung der Acetylmilchsäure sowie die des aus den Fleischextracten gewonnenen Zinksalzes dreht die Polarisationsebene nicht. Es war daher anzunehmen, dass die Paramilchsäure bei der Acetylirung in das Derivat der Gährungsmilchsäure überginge. Durch Verseifung der Säure wurde diese Vermuthung bestätigt. Acetylmilchsäure wurde mit Natronlauge gekocht, die erkaltete Lösung mit Schwefelsäure angesäuert und die in Freiheit gesetzten Säuren mit Aether extrahirt. Der Rückstand der ätherischen Lösung wurde mit Wasserdämpfen destillirt, bis das Destillat nicht mehr stark sauer reagirte, letzteres mit kohlensaurem Natron neutralisirt, zur Trockne verdampft, in wenig Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt; durch Alkohol und wenig Aether wurde die Abscheidung des Silbersalzes vervollkommnet.

Eine Silberbestimmung lieferte den für essigsaures Silber berechneten Werth.

0.2025 g gaben 0.1308 g Silber.

	Ber. für $C_2H_3O_2Ag$	Gefunden
Ag	64.66	64.64 pCt.

Der Retorteninhalt gab mit Zinkcarbonat erhitzt das optisch inactive Zinksalz der Gährungsmilchsäure:

I. 0.1872 g verloren bei 105° 0.0335 g Wasser.

	Ber. für $(C_3H_5O_3)_2Zn + 3H_2O$	Gefunden
Wasserverlust	18.18	17.89 pCt.

II. 0.1542 g trockenes Salz hinterliessen beim Glühen 0.0517 g Zinkoxyd.

	Ber. für $(C_3H_5O_3)_2Zn$	Gefunden
Zn	26.75	26.90 pCt.

Wenn hiermit zunächst nur für solche Acetylmilchsäure, welche bei höherer Temperatur dargestellt war, nachgewiesen ist, dass sie ein Derivat der Gährungsmilchsäure ist, so glaube ich doch, da die bei gewöhnlicher resp. Wasserbadtemperatur entstandene dieselbe Krystallform, denselben Schmelzpunkt besitzt und optisch inactiv ist, das Gleiche auch von dieser behaupten zu können. Es würde sich hierdurch vielleicht auch das Vorhandensein geringer Mengen von Gährungsmilchsäure in der aus Fleisch gewonnenen Säure erklären, wenn man sie als Zersetzungsproduct vorübergehend gebildeter Acetylmilchsäure ansieht. In der That fand Heintz[1]) in der Fleischmilchsäure zum Nachweis genügende Menge Gährungsmilchsäure, während die Mutterlaugen keine Spur von dem alkohollöslichen amorphen Zinksalz enthielten, auf das er gerade gefahndet hatte.

Wie zu erwarten war, gab die Gährungsmilchsäure nach denselben Methoden dieselbe Acetylmilchsäure wie die Paramilchsäure. Dieselbe schmolz ebenfalls bei 166—167°, hatte gleiche Krystallform und Löslichkeit wie das aus Paramilchsäure dargestellte Product. Sie ist identisch mit der von Wislicenus aus Acetylomilchsäureester dargestellten, denn es gelang mir einmal, durch vorsichtiges Zersetzen des Esters mit Wasser in der Kälte geringe Mengen krystallisirt zu erhalten, während meist unzersetzter Ester oder entstandene Milchsäure die Krystallisation verhinderte.

Leipzig. Physiologisches Institut, im October 1889.

---

489. Henry E. Roscoe und Joseph Lunt: Ueber Schützenberger's Process zur Bestimmung in Wasser gelösten Sauerstoffs[2]).

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

Die wachsende Anwendung der Schützenberger'schen Methode als Mittel zur Bestimmung der Menge des im Wasser gelösten Sauerstoffs hat uns zu einer sorgfältigen Untersuchung über ihre Brauchbarkeit veranlasst.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **157**, 320.

[2]) Ausführlicher und mit Skizzen der benutzten Apparate versehen ist die Arbeit soeben (August 1889) im »Journal of the chemical Society« erschienen.

Die Methode ist neuerdings auch von Dupré [1]) und von Ramsay und Williams [2]) geprüft worden. Dass eine weitere Prüfung nothwendig sei, folgte aus dem Resultat von 15 mit den verbesserten Apparaten ausgeführten Versuchen mit Londoner Leitungswasser, die einen Sauerstoffgehalt von 4.55—6.50 ergaben, also vom Mittelwerth 5.57 eine Differenz von 35 pCt. des Gehaltes zeigten.

Diffusionsfehler. Zuerst wurden 2 Reihen von je 5 Versuchen angestellt, bei denen man die Hyposulfitlösung langsam tropfenweise zusetzte; sie verlangten im Mittel 5.34 und 5.59 ccm Hyposulfit. 2 correspondirende Reihen, bei denen die Lösung bis nahe an die genügende Menge auf einmal und dann erst tropfenweise zugegeben ward, erforderten 7.18 und 7.05 ccm, also im Mittel der 20 Versuche eine Differenz von 47 pCt. Dass Diffusion hierbei der störende Factor sei, bewies eine Versuchsreihe mit Wasser, das über Nacht in einer verschlossenen Flasche in Wasserstoffatmosphäre gestanden hatte; zehn Experimente vorher ergaben als Mittelwerth 6.32, zehn nachher 4.18 ccm. Noch deutlicher zeigen den Einfluss der Diffusion folgende 6 Reihen von je 3 Versuchen:

	Titration	Mittel
I.	Sofort und rasch	7.56
II.	» » tropfenweise	6.18
III.	Tropfenweise nach 30 Sek. Stehens in Wasserstoff-Atmosphäre	3.72
IV.	Tropfenweise nach 1 Minute Stehens im Wasserstoffstrom	2.55
V.	Tropfenweise nach 2 Minuten Stehens im Wasserstoffstrom	1.45
VI.	Tropfenweise nach 3 Minuten Stehens im Wasserstoffstrom	0.53

Auf die Diffusion und somit auch auf das Resultat hat natürlich auch Grösse und Form des Gefässes, in dem die Titration vorgenommen wird, Einfluss. Je 50 ccm Wasser mit 10 ccm Indigocarminlösung versetzt gaben so als Mittel von 5 Versuchen mit einer, von 2 Versuchen mit einer anderen, stärkeren Hyposulfitlösung:

	Enges Gefäss,	Weites Gefäss, titrirt		
	rasch titrirt	rasch	nach 1 Min.	nach 2 Min.
I.	13.56	9.95	4.25	3.02
II.	10.75	7.25	3.7	2.0

Die später anzugebende Methode zeigte bei I dagegen 16.6, bei II 13.0, während nach Austreibung des absorbirten Sauerstoffs durch

---

[1]) The Analyst 1885, 10, 156; Sutton, Volumetric Analysis 5th Edition.
[2]) Chem. Soc. Journ., Trans., 1886, 49, 751.

einen Wasserstoffstrom noch 2.7 im ersten, 1.9 im zweiten Falle für den in der blauen Indigocarminlösung gebundenen Sauerstoff gefunden wurden. Entspricht also 13.9 bei I, 11.1 bei II dem gelösten Sauerstoff, so wurden zum Schlusse 13.58 resp. 11 ccm Hyposulfit zu wenig verbraucht, was einen Verlust von 97 und 99 pCt. Sauerstoff bedeutet.

Wiederkehr der blauen Farbe. Die Diffusion giebt auch die Erklärung für die beinahe augenblickliche Wiederkehr der blauen Farbe, nachdem sie durch das Hyposulfit zerstört worden. Der absorbirte Sauerstoff unterliegt einem 3fachen Vorgange: Portion I oxydirt unter Blaufärbung den reducirten Indigo, Portion II bleibt gelöst und bindet sich mit dem Hyposulfit während der Titration, Portion III, der Rest, diffundirt in den Wasserstoff. Wenn nun genügend Hyposulfit zur Bildung des ersten Gelb hinzugefügt worden ist, so beginnt die reducirte Flüssigkeit den diffundirten Sauerstoff wieder zu absorbiren unter Bildung der blauen Verbindung. Ist in Flüssigkeit und Atmosphäre kein Sauerstoff, so tritt auch keine Wiederkehr der Blaufärbung ein; in den später angegebenen, neuen Apparaten, die dies ausschlossen, ergaben sich mit Wasser, das den ganzen Sauerstoff durch Diffusion verloren hatte:

Wasser	Indigocarmin	Summe	Verlangte Hyposulfitlösung	
0 ccm	50 ccm	50 ccm	11.6 ccm	
25 »	25 »	50 »	5.8 = 1/2	von 11.6 ccm
40 »	10 »	50 »	2.35 = 1/5	
45 »	5 »	50 »	1.30 = 1/10	

Leitet man aber völlig sauerstofffreien Wasserstoff durch luftbeladenes Wasser und dann auf die Oberfläche einer durch Natriumhyposulfit entfärbten Indigocarminlösung, welche aus ihrer Flasche durch ein zum Boden gehendes Rohr hinausgepresst werden kann, so zeigt sich die blaue Farbe alsbald an der Oberfläche; sie wird also vom überströmenden Gas, nicht, wie Schützenberger und Dupré annehmen, durch eine Reaction in der Flüssigkeit hervorgerufen.

Einfluss der Quantität des Indigocarmins. Nur bei Anwendung grösserer Mengen Indigolösung hatte Schützenberger die ganze Menge gelösten Sauerstoffs bestimmen können; bei kleineren ergab sich nur die Hälfte Gas. Seine Erklärung, dass ein Theil des Sauerstoffs vom Natriumhyposulfit als Hydroxyl gebunden und allmählich wieder frei werde, während die Oxydation des reducirten Indigo keine solche Hydroxylverbindung veranlasse, ist zu ersetzen durch die, dass in genügender Menge vorhandener Indigo so schnell oxydirt wird, dass die Diffusion dadurch beeinträchtigt wird. Eine so grosse Menge Indigo macht aber durch die Gegenwart eines Ueberschusses gelber Verbindung die Endreaction unsicher.

Das Verhältniss 1:1, wie es Schützenberger, Dupré und auch wir fanden, zwischen dem ersten Volum Natriumhyposulfit das die Entfärbung hervorruft, und dem zweiten, das zur Erzeugung des permanenten Gelb erforderlich ist, hängt von der Gefässgestalt ab; Ramsay und Williams, die das Verhältniss 3:2 angeben, verwandten engere Gefässe.

Neue Methode. Nach diesen Erfahrungen musste eine neue Methode also die Bedingungen erfüllen: 1) Das luftbeladene Wasser darf keinen Augenblick seinen Sauerstoff an eine Wasserstoffatmosphäre abgeben können; 2) die Gase über der Flüssigkeit müssen absolut frei von Sauerstoff, die Apparate ganz luftdicht sein; 3) beim ersten Füllen des Gefässes mit Wasser muss das vorher in ihm vorhandene sauerstoffhaltige Gas ganz ausgetrieben werden.

Der Apparat bestand daher:

1) aus einem Gefäss zur continuirlichen Erzeugung des Wasserstoffs, der zweimal mit Kalilauge gewaschen wurde, sowie in zwei Thürmen mit Glasperlen, getränkt mit Kalipyrogallat, welches durch Wasserstoffdruck aus Gefässen unter den Thürmen frisch zu den Glasperlen emporgedrückt werden konnte;

2) aus einem 200 ccm-Gefäss, verschlossen durch einen Stopfen, durch den 3 Büretten für Indigolösung, Hyposulfit und die Wasserprobe, sowie Ein- und Auslassrohr für den Wasserstoff eingeführt waren und das einen Abfluss für die titrirte Flüssigkeit hatte.

Gabelungen in der Wasserstoffzuleitung gestatteten durch Wasserstoffdruck die Büretten mit den entsprechenden Flüssigkeiten zu füllen, die in ihren Standflaschen ebenfalls in Wasserstoffatmosphäre aufgehoben wurden; Leitungen und Hähne waren möglichst aus Glas.

Reiner Wasserstoff strömte fortwährend zur Hyposulfitstandflasche, zur Hyposulfitbürette und zur Titrirflasche.

Zur Operation werden 20 ccm der Wasserprobe und etwa 3 ccm Indigolösung in die Titrirflasche gelassen; ein mässiger Wasserstoffstrom, den man aus seiner Oeffnung 3 Minuten durch die blaugefärbte Flüssigkeit gehen lässt, befreit Wasser und Gas darüber von Sauerstoff. Dann setzt man Hyposulfit bis zur Gelbfärbung hinzu und weiter etwa so viel, als zur Bindung des gelösten Sauerstoffs im zu untersuchenden Wasser nöthig ist, ca. 10 ccm. Von der Wasserprobe lässt man nun 50—100 ccm durch eine Capillarröhre unter der Flüssigkeitsoberfläche einströmen, wobei die Flüssigkeit in steter Bewegung zu halten ist. Eine weitere geringe Zugabe von Hyposulfit entfärbt dann das Blau; das Volum des verbrauchten Wassers und die gesammte Hyposulfitmenge minus der ersten Zugabe liefern die nötigen Daten.

Einstellung der Hyposulfitlösung. — Gasvolumbestimmung der im destillirten Wasser absorbirten Luft. Um die

Hyposulfitlösung einzustellen, mussten zuerst genaue Zahlen für den Sauerstoffgehalt von destillirtem, luftgesättigtem Wasser erhalten werden.

Ein grosser Siedekolben stand einerseits mit einem tieferliegenden Wasserreservoir, andererseits mit einem cylinderförmigen Gefäss in Verbindung, aus dem ein Rohr zu einer Luftpumpe, ein anderes zu drei weiteren cylinderförmigen, unter einander verbundenen Gefässen führte. Von diesen waren das erste und das letzte an ihrem unteren Ende wieder mit einer Quecksilberpumpe, das letzte ausserdem durch ein langes Entbindungsrohr unter Quecksilber mit einem Eudiometer verbunden. Der Apparat war ganz aus Glas mit Ausnahme von 2 dicken Kautschukverbindungen, die durch Glaseimer mit Wasser geschützt waren. Endlich war zwischen den 3 cylinderförmigen Gefässen und der Quecksilberpumpe noch eine Luftfalle eingeschaltet, bestehend aus einer mit Quecksilber gefüllten Flasche, in die bis zum Boden reichende Röhren zum Ein- und Abfluss des Quecksilbers mündeten.

Durch Sieden von etwa 200 ccm destillirtem Wasser im Kolben wurde dann mit Hülfe der Pumpe der Apparat leicht luftfrei erhalten; hierauf liess man durch ein Steigrohr 1—2 L Wasser aus dem Reservoir in den Kolben ein, so dass dieses bei niedrigem Sieden in dem Vacuum sehr rasch sein gesammtes Gas abgab, welches durch die Pumpe leicht im Eudiometer zu sammeln war. Das Gas wurde in einer Art Frankland'schen Gasapparates gemessen: die U-förmige, unten mit einem Quecksilberreservoir in Verbindung stehende Röhre war in der Mitte des zur Aufnahme der Gase bestimmten Schenkels verjüngt, so dass die Ablesung auf's Genaueste durchgeführt werden konnte.

Die Mittelbestimmungen für luftgesättigtes destillirtes Wasser, erhalten durch Schütteln in 2 halbvollen Flaschen, mit 5—6 maligem Uebergiessen in einander, giebt folgende Tabelle:

Temp.	Versuchs-anzahl	N	O	Gesammtgas	pCt. O
10°	5	15.47	7.87	23.34	33.74
15°	2	13.83	7.09	20.92	33.86
20°	4	12.76	6.44	19.90	33.55
25°	2	11.78	5.91	17.69	33.46

Hieraus lässt sich eine Tabelle der Löslichkeit des Sauerstoffs in Wasser im Intervall 5—30° von ½ zu ½ Grad berechnen. Die gefundenen Zahlen stehen Dittmar's [1]) Resultaten näher, als Bunsen's, so bei 15°:

[1]) Challenger, Reports, vol. i. Pt. I, pg. 160.

	O	N
Gefunden	7.09	13.83 pCt.
Dittmar	7.20	13.95 »
Bunsen	6.25	11.67 »

Nach den so erhaltenen Daten konnte die Hyposulfitlösung eingestellt werden; stellt man diese dann sofort auf Indigolösung genau ein, so kann letztere, die sich ganz constant hält, weiterhin umgekehrt zum Einstellen des Hyposulfits benutzt werden.

Als ganz unbrauchbarer Indicator erwies sich dagegen Ammoniakkupfersulfatlösung, die theils wegen ihrer Alkalität, theils wohl, weil sie aus dem Hyposulfit neben dem Sulfit Sulfat bildet, stets zu niedrige Werthe gab.

Vergleichung der neuen Methode mit der Gasvolumenanalyse. Unsere volumetrische Methode wurde mit den absoluten Gasvolumen, die beim Sieden im Vacuum erhalten wurden, verglichen, und zwar wurden von den an verschiedenen Tagen gesammelten Wassern immer ungefähr 1700 ccm zur gasometrischen Analyse benutzt. Bei der Titrationsmethode giebt die Anzahl der Cubikcentimeter Sauerstoff die Formel

$$x = \frac{d \times hu \times Od}{u \times hd}$$

wo d und u Volumen des destillirten und des untersuchten Wassers, hd und hu die für beide verbrauchten Hyposulfitmengen und Od das Volum des im Liter destillirten Wassers gelösten Sauerstoffs bezeichnet.

London Tap Waters.

		I.	II.	III.	IV.	V.
Gasanalytisch	N	13.22	13.95	13.36	13.43	13.49
	CO_2	7.98	9.29	6.70	7.35	8.11
	O	5.15	5.91	5.38	6.31	5.80
O volumetrisch		5.52	6.13	5.64	6.41	6.24

Thames at Richmond.

		I.	II.	III.	IV.
Gasanalytisch	N	17.14	16.74	13.75	13.11
	CO_2	7.35	7.18	7.38	7.95
	O	8.37	8.00	5.24	6.06
O volumetrisch		8.95	8.98	5.87	6.13

Thames opposite Southern Sewage Outfall.

		I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Gasanalytisch	N	17.08	17.58	17.60	17.46	15.96	16.96
	CO_2	14.00	15.29	15.77	14.51	26.18	15.13
	O	2.51	0.59	0.13	1.06	4.36	4.68
O volumetrisch		3.01	0.99	0.34	1.65	5.18	5.94

Das Mittel der Unterschiede des Sauerstoffes, bestimmt nach den beiden Methoden, beträgt bei den 3 Wassersorten 0.28 ccm, 0.56 ccm, 0.63 ccm Sauerstoff auf den Liter Wasser, im Durchschnitt also nur 0.5.

Einfluss von Säure und Alkali. Die Methode ist für reines wie unreines Wasser, sogar für Brackwasser zu benutzen. Soda beeinflusst sie nicht, Säuren dagegen (Schwefelsäure, Oxalsäure) lassen den Sauerstoffgehalt sofort viel zu gering, Ammoniak ihn umgekehrt viel zu hoch erscheinen. 100 ccm reines Wasser gaben 28.6, mit $^1/_{1000}$ Theil Schwefelsäure versetzt dagegen im Mittel 17.3, mit $^1/_{1000}$ Theil Ammoniak 35.8.

Empfindlichkeit der Reaction. Der Farbenumschlag des Indigocarmins ist die feinste Probe auf freien Sauerstoff, die wir besitzen; in einer Wasserstoffatmosphäre aufbewahrt behält die gelbe Flüssigkeit tagelang die Fähigkeit sich an der Luft zu bläuen. Eigenthümlicher Weise erblasst die blaue Verbindung aber allmählich und wird wieder gelb, was wohl der Gegenwart von Sulfit zuzuschreiben ist; denn ein hineingeworfener Krystall von Natriumsulfit hat dieselbe Wirkung.

Um die Empfindlichkeit der Reaction zu zeigen, liess man eine entfärbte Lösung von 100 ccm Wasser mit 3 ccm Indigocarmin mittelst Wasserstoffs aus einem Gefäss hinauspressen, und zwar durch ein zum Boden reichendes Glasrohr, an das sich erst ein Stück Kautschukschlauch mit einem Quetschhahn, dann ein zweites Glasrohr und endlich ein Abflussschlauch anschloss; nach wenigen Sekunden unterbrach man den Ausfluss durch Schliessen des Quetschhahnes. Liess man dann nach 5 Minuten, ja nur nach einer Minute, die Flüssigkeit langsam wieder ausfliessen, so zeigte sich die vorher im Kautschukschlauch der Diffusion des Sauerstoffs aus der Luft ausgesetzte Flüssigkeitsschicht nun im zweiten Glasrohr blau gefärbt.

Die praktische Bedeutung des Experiments war natürlich für den angegebenen Titrirapparat, die Zuleitung des Hyposulfits nur durch eine Glasröhre zu bewerkstelligen und Kautschukschläuche möglichst zu entfernen.

London, im August 1889.

490. Lassar-Cohn: Zur Condensation zwischen den Phenylendiaminen und Butylaldehyden.

(Eingeg. am 24. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Ladenburg hat zuerst durch Einwirkung von Aldehyden auf salzsaure Diamine Condensationsproducte erhalten, die er als Aldehydine bezeichnete. Bei der Condensation waren 2 Mol. Wasser ausgetreten, welche 2 Mol. Aldehyd entstammten [1]). Spätere Versuche anderer [2]) ergaben, dass der Process auch so verlaufen kann, dass nur je 1 Mol. Diamin mit einem Molekül Aldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser in Umsetzung tritt, und zwar scheint diess dann der Fall zu sein, wenn man statt vom salzsauren Diamin von der freien Base ausgeht. Die folgenden Versuche bestätigen diese Annahme.

Als Diamine wurden die 3 Modificationen des Phenylendiamins benutzt, während als Aldehyde Isobutylaldehyd und normaler Butylaldehyd dienten. Condensirten sich diese Componenten unter Austritt von nur 1 Mol. Wasser, so mussten in diesem Specialfall Körper von der empirischen Formel des Nicotins, $C_{10}H_{14}N_2$, entstehen, welche denn auch erhalten wurden.

Orthophenylendiamin und Isobutylaldehyd.

10.8 g Orthophenylendiamin wurden mit möglichst absolutem Alkohol in zur Lösung unzureichender Menge übergossen und dann 7.2 g Isobutylaldehyd hinzugegeben. Unter Erwärmen löste sich nunmehr alles. Zur Vollendung der Reaction wurde noch einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Aus der Lösung krystallisirt das Condensationsproduct noch mit etwas Phenylendiamin gemischt. Trotzdem ist es nicht räthlich, einen Ueberschuss an Aldehyd anzuwenden, da dies Veranlassung zur Bildung unerquicklicher Nebenproducte giebt.

Rein erhalten wurde der Körper, indem seine alkoholische Lösung in warmes Wasser gegossen wurde, wobei er sich in pulveriger Form abschied, welches Verfahren nochmals wiederholt wurde. Nach dem Liegen über Schwefelsäure wurde er nunmehr analysirt.

0.1180 g gaben 17.2 ccm Stickstoff bei 755 mm B. und 6.5°.

Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2$		Gefunden
C	74.07	74.05 pCt.
H	8.64	8.76 »
N	17.28	17.64 »

[1]) Diese Berichte XI, 1648.

[2]) Siehe die Literatur des Gegenstandes bei Claisen. Ann. Chem. Pharm. 237, 261 und Reed, Journ. für prakt. Chem. 143, 298.

Die Umsetzung war also in der gewünschten Weise vor sich gegangen:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + C_4H_8O = C_{10}H_{14}N_2 + H_2O.$$

Das Condensationsproduct ist in Alkohol sehr leicht, in Aether aber fast unlöslich. Es ist eine einsäurige Base, deren Schmelzpunkt bei 233° liegt. Wird es über diesen erhitzt, so sublimirt es unzersetzt in weissen Nadeln.

Das salzsaure Salz der Base krystallisirt sowohl aus Wasser wie aus Alkohol ausgezeichnet.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2HCl$		Gefunden
Cl	17.82	17.28 pCt.

Das Salz ist ungiftig, denn 0.5 g desselben in Wasser gelöst und einem Kaninchen unter die Haut gespritzt, brachten keine Wirkung auf dieses hervor. Sein Schmp. liegt bei 184°.

Mit Platinchlorid liefert es ein goldgelbes Doppelsalz.

Ber. für $(C_{10}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden	
Pt	26.47	26.89	26.33 pCt.

Die zweite Platinbestimmung wurde von einem Salz, das aus der sublimirten Base dargestellt war, gemacht.

Metaphenylendiamin und Isobutylaldehyd.

Die beiden Körper wurden ganz, wie bei der Orthoverbindung beschrieben, auf einander einwirken gelassen. Die alkoholische Lösung wurde in Wasser gegossen und das abgeschiedene, welches sehr schwer filtrirbar war, aus verdünntem Alkohol zu krystallisiren versucht, aber weder aus diesem, noch aus Benzol oder Chloroform konnte es anders als in Krusten erhalten werden.

Eine Stickstoffbestimmung ergab aus 0.1960 g 27.6 ccm Stickstoff bei 766 mm Barometerstand und 5°.

Ber. für $C_{10}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$	Gefunden
17.28	17.36 pCt.

Die Base schmilzt bei 216° ist aber nicht sublimirbar.

Da das salzsaure Salz nicht krystallisiren wollte, wurde es gleich ins Platindoppelsalz übergeführt, welches analysirt wurde.

Ber. für $(C_{10}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.47	26.03 pCt.

Paraphenylendiamin und Isobutylaldehyd.

Diese wurden ebenfalls in absolut alkoholischer Lösung zusammengebracht, die Lösung erwärmte sich stark, aber es gelang in keiner Weise, die Base als solche abzuscheiden. Beim Eingiessen in Wasser schien sie ölig zu bleiben. Darauf wurden 5 g Paraphenylendiamin

nach dem Uebergiessen mit absolutem Alkohol mit 3.6 g Isobutylaldehyd versetzt und nach beendeter Einwirkung 1.7 g Salzsäure (theoretische Menge) zugegeben, aber das nun in Lösung vorhandene chlorwasserstoffsaure Salz krystallisirte ebenfalls nicht. Ein Theil dieser Lösung wurde schliesslich in sehr verdünnte Natriumcarbonatlösung gegossen. Hierbei fiel die Base wohl flockig, sie verharzte aber wieder beim versuchten Umkrystallisiren. In einen zweiten Theil wurde Salzsäuregas geleitet, es fiel, wie erwartet, ein Salz aus, doch war es, wie die Analyse ergab, regenerirtes salzsaures Paraphenylendiamin. Ein dritter Theil endlich wurde mit Platinchlorid versetzt und lieferte ein dunkel gefärbtes Platindoppelsalz mit einem Platingehalt von 26.92 pCt. Das Platindoppelsalz, $(C_{10}H_{14}N_2HCl)_2PtCl_4$, verlangt, wie erwähnt, 26.47 pCt. Die gesuchte Base von der empirischen Formel $C_{10}H_{14}N_2$ ist also auch hier entstanden, nur gelang ihre Abscheidung als solche nicht.

Orthophenylendiamin und normaler Butylaldehyd.

Ausser dem Isobutylaldehyd wurde auch die Wirkung des normalen Butylaldehyds untersucht. Dieser war durch Destillation von buttersaurem und ameisensaurem Kalk dargestellt. Aber auch hier zeigte sich sein vom Isobutylaldehyd abweichendes Verhalten. Ebensowenig wie mit saurem Natriumsulfit verbindet er sich mit Orthophenylendiamin, das allein für diesen Zweck angewendet wurde. Nach dem Zusammengeben der Körper bei Gegenwart von absolutem Alkohol schieden sich beim Eingiessen dieser Lösung in Wasser nur Harze ab. Ein anderer Theil, der mit Salzsäure versetzt war, wurde unter dem Exsiccator krystallisiren gelassen. Diese Krystalle sowohl, wie ein aus ihnen dargestelltes Platindoppelsalz ergaben aber, dass es sich um unverändertes Orthophenylendiamin handelte.

Anmerkung: Im Anschluss an das Vorhergehende und veranlasst durch die von **Engler und Bauer** im Februarheft dieser Berichte (Seite 209) beschriebene Einwirkung von Aceton auf salzsaures Amidophenol bei Gegenwart von Condensationsmitteln, welche zu Körpern der Chinolinreihe führt, wurde das Verhalten von freiem Amidophenol gegen Aceton bei Gegenwart von absolutem Alkohol untersucht, aber selbst bei lange fortgesetztem Kochen am Rückflusskühler tritt keine Einwirkung ein. Kräftigere Condensationsmittel wurden nicht angewandt.

Königsberg i/Pr. Universitätslaboratorium.

491. Martin Freund: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 17. October.)

In einer soeben erschienenen Abhandlung: Zur Kenntniss symmetrischer Nitrophenylhydrazine der aromatischen Reihe [1]) erhebt der Verfasser derselben, Herr C. Willgerodt, eine Reihe von Anklagen gegen mich. Zuerst macht er mir, der ich neulich in einer kurzen Notiz auf seine Untersuchung zu sprechen kam [2]), den Vorwurf, dass ich die ersten Publicationen über diesen Gegenstand nicht erwähnt habe. Diese ersten Veröffentlichungen befinden sich in dem Tageblatt der 59. Vers. d. Naturforscher zu Berlin, 7, 268 und in der Chemiker-Zeitung 1886, 1240; sie sind aber vollkommen unverbindlich, da denselben keine Analysen beigefügt sind. Ich hoffe, dass mir mit Rücksicht darauf, jene Unterlassungssünde nicht so schwer angerechnet werden wird.

Der zweite Vorwurf ist ernsterer Natur; Herr Willgerodt behauptet nämlich mit Bezug auf meine kurze Notiz, »dass es nicht statthaft ist, von anderen bereits bekannt gegebene und gekannte Darstellungsmethoden als die seinigen zu veröffentlichen«. Wie Herr Willgerodt dazu kommt, solche Verdächtigungen gegen mich zu erheben, ist mir vollkommen unerfindlich. Ein Jeder, welcher unbefangen die von mir publicirten zwei Druckseiten durchliest, wird sehen, dass es mir nur darum zu thun war, einen Irrthum zu berichtigen, der sich in die Arbeit der HHrn. Willgerodt und Ferko [3]) eingeschlichen hatte. Dass übrigens die von den HHrn. Willgerodt und Ferko gewonnene Substanz, die bei 247.5° schmilzt und der von mir erhaltene Körper, dessen Schmelzpunkt bei 248° liegt, dieselbe Zusammensetzung haben, behaupte ich nach wie vor. Herr Willgerodt würde sich gewiss auch schon davon überzeugt haben, wenn er, anstatt die Verbindung an verschiedenen Orten und nach verschiedenen Methoden verbrennen zu lassen, sich persönlich einmal die Mühe genommen hätte, die Analyse auszuführen.

Hr. Willgerodt irrt ferner, wenn er meint, dass ich besonderen Werth darauf lege, die Wandelbarkeit des Picrylhydrazins beim Kochen mit Eisessig selbstständig gefunden zu haben. — Als ich vor Jahresfrist die Versuche anstellte, kannte ich die Arbeit der HHrn. Willgerodt und Ferko nicht. Meine Aufmerksamkeit wurde erst vor Kurzem durch eine briefliche Mittheilung des Hrn. Prof. E. Fischer darauf gelenkt. Aber es ist mir deshalb doch niemals eingefallen, die Priorität dieser Beobachtung in Anspruch zu nehmen.

Berlin, Chem. Abtheil. des pharmakol. Inst.

---

[1]) Journ. für prakt. Chem., 40, 268—270.
[2]) Diese Berichte XXII, 1663.
[3]) Journ. für prakt. Chem., 37, 343.

492. Emil Fischer und Francis Passmore: Ueber die Bildung der Phenylhydrazide.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich entstehen die Phenylhydrazide gerade so wie die Amide durch Einwirkung der Base auf die Chloride, Anhydride und Ester der organischen Säuren, sowie durch blosses Erhitzen der freien Säuren mit Phenylhydrazin[1]). Die letztere Methode hat Bülow[2]) benutzt um die Hydrazide der Aepfelsäure, Weinsäure Schleimsäure und Phenylessigsäure zu gewinnen. Ferner bilden sich Hydrazide beim Erwärmen von Lactonen mit essigsaurem Phenylhydrazin in wässriger Lösung[3]). Unter denselben Bedingungen erhielt Maquenne[4]) die Doppelhydrazide der Zuckersäure und Schleimsäure und dasselbe beobachtete endlich Michael[5]) für die Citraconsäure.

Wir haben nun gefunden, dass die Hydrazidbildung in wässriger Lösung bei den mit Sauerstoff stark beladenen Oxysäuren der Zuckergruppe allgemein sehr leicht erfolgt. Die betreffenden Producte sind in kaltem Wasser schwer löslich, lassen sich leicht durch Krystallisation reinigen und können ebenso leicht durch Kochen mit Barytwasser in die Säure zurückverwandelt werden. Sie bilden deshalb ein vortreffliches Mittel, um jene häufig schwer erkennbaren Verbindungen aus wässriger Lösung abzuscheiden.

Man versetzt für den Zweck die nicht zu verdünnte, etwa 10procentige Lösung der Säure oder des Lactons mit einem mässigen Ueberschuss von Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50procentiger Essigsäure und erhitzt eine halbe bis zwei Stunden auf dem Wasserbade. Zuweilen erfolgt die Abscheidung des Hydrazids schon in der Wärme, gewöhnlich erscheint dasselbe erst beim Erkalten.

Die Hydrazide der einbasischen Oxysäuren sind sämmtlich in heissem Wasser ziemlich leicht, die Doppelhydrazide der mehrbasischen Säuren dagegen schwer löslich. Enthält die Flüssigkeit freie Mineralsäuren, so muss sie vorher mit Natronlauge oder Soda neutralisirt werden. Grössere Mengen von Schwefelsäure, Salzsäure und Bromwasserstoff werden zweckmässig vor dem Zusatz des Hy-

---

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

[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 194.

[3]) W. Wislicenus, diese Berichte XX, 401. Vergl. auch V. Meyer und Münchmeier, diese Berichte XIX, 1707.

[4]) Diese Berichte XXI, R. 186.

[5]) Diese Berichte XIX, 1387.

drazins, mit welchem sie ziemlich schwer lösliche Salze bilden, durch Baryt oder Bleicarbonat oder Bleiacetat ausgefällt. Man beachte ferner, dass das oxalsaure Phenylhydrazin in Wasser schwer löslich ist.

Enthält die Flüssigkeit neben den Oxysäuren Zucker, so entsteht durch die Wirkung des Hydrazins gleichzeitig ein Osazon, welches in den meisten Fällen durch Krystallisation des Hydrazids aus heissem Wasser entfernt werden kann.

Die Hydrazide sind gewöhnlich leicht analysenrein zu erhalten und können deshalb für die Feststellung der Formel der betreffenden Säuren benutzt werden. Weniger brauchbar sind sie für die Unterscheidung der zahlreichen Isomeren, da sie in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt vielfach sich sehr ähnlich sehen. Es ist zum Beispiel nicht möglich, Gluconsäure, Galactonsäure und Arabinosecarbonsäure durch ihre Hydrazide mit Sicherheit von einander zu unterscheiden. Man ist daher hier genöthigt, aus dem Hydrazid die Säure zu regeneriren. Zu dem Zwecke wird dasselbe mit der 30 fachen Menge einer Barytlösung, welche 100 g krystallisirtes Barythydrat im Liter enthält, eine halbe Stunde gekocht, wobei klare Lösung erfolgt, vorausgesetzt, dass das Barytsalz in Wasser löslich ist. Aus der erkalteten Flüssigkeit wird das Phenylhydrazin durch wiederholtes Ausschütteln mit Aether entfernt, dann die Lösung sammt dem manchmal entstehenden Niederschlage zum Sieden erhitzt und der Baryt genau mit Schwefelsäure gefällt. Die filtrirte Flüssigkeit hinterlässt beim Verdampfen die freie Säure resp. das Lacton und kann zur Bereitung aller Salze benutzt werden.

Das Verfahren ist anwendbar für alle einbasischen Säuren der Zuckergruppe. Wir haben es geprüft bei der Gluconsäure, Galactonsäure, Arabinosecarbonsäure, Dextrosecarbonsäure, Mannosecarbonsäure, Rhamnosecarbonsäure und dem Saccharin. In allen Fällen entstand ein schön krystallisirendes Hydrazid, welches in kaltem Wasser schwer, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich ist. Die Zuckersäure, Schleimsäure, Metazuckersäure liefern wie bekannt unter denselben Bedingungen fast unlösliche Doppelhydrazide.

Dagegen war das Resultat negativ bei der Glycolsäure, Milchsäure und Glycerinsäure. Die Grenze für das verschiedene Verhalten der Oxysäuren liegt wahrscheinlich zwischen der Erythroglucinsäure und Arabonsäure. Diese Beobachtungen liessen vermuthen, dass die Hydrazidbildung mit der Fähigkeit, Lactone zu bilden, zusammenhängt. Das scheint aber nicht der Fall zu sein; denn die Ameisensäure und die sauerstoffreichen mehrbasischen Säuren, Bernstein-, Aepfel- und Weinsäuren werden unter den gleichen Bedingungen in die neutralen Hydrazide verwandelt. Dasselbe gilt für manche aromatische Säuren, z. B. Zimmt- und Gallussäure. Etwas anders verhält sich die Malonsäure; sie liefert selbst bei mehrstündigem Er-

wärmen das saure Hydrazid, welches in Form des Salzes $C_6H_5 . N_2H_2 . CO . CH_2 . COOH . N_2H_3 . C_6H_5$ auskrystallisirt. Die Leichtigkeit, mit welcher die Hydrazide sich bilden, ist offenbar abhängig von dem electronegativen Charakter der Säure. Hat der letztere eine gewisse Grösse erreicht, so erfolgt die Hydrazidbildung bereits in verdünnter wässriger Lösung unter 100°. Ist die Säure weniger negativ, so muss die Temperatur gesteigert werden. Die Gegenwart von Wasser ist dabei nicht hinderlich. Erhitzt man zum Beispiel eine verdünnte wässrige Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin im geschlossenen Rohr mehrere Stunden auf 130°, so krystallisirt beim Erkalten eine reichliche Menge von Acetylphenylhydrazin. Unter denselben Bedingungen liefert die Benzoësäure Benzoylphenylhydrazin und werden ferner Glycerinsäure und Milchsäure in die Phenylhydrazide verwandelt; aber die betreffenden Producte krystallisiren sehr schwer und sind weder für die Abscheidung noch für die Erkennung der beiden Säuren zu brauchen. Quantitativ verläuft übrigens die Hydrazidbildung bei höherer Temperatur in wässriger Lösung nicht, weil umgekehrt ein Theil des Hydrazids durch das Wasser wieder verseift wird.

Durch die Beobachtung, dass manche organische Säuren in wässriger Lösung mit Phenylhydrazin schwer lösliche Verbindungen liefern, wird scheinbar der Werth der Base als Reagens für Aldehyde und Ketone vermindert. Das ist jedoch nicht der Fall; denn die Hydrazide können sehr leicht von den Hydrazonen unterschieden werden. Im Gegensatz zu den letzteren geben sie alle in ausgezeichneter Weise die von Bülow[1]) zuerst beobachtete rothviolette Färbung mit concentrirter Schwefelsäure und einem Tropfen Eisenchloridlösung. Ferner werden sie durch Alkalien oder Barytwasser sehr leicht unter Freiwerden von Phenylhydrazin gespalten.

Die Hydrazide sind sämmtlich farblos und schmelzen grösstentheils nicht ganz constant unter lebhafter Gasentwicklung.

Aus den nachfolgenden Beispielen ist der Verlauf der Reaction und ihre Brauchbarkeit für die Isolirung organischer Säuren zu erkennen.

Gluconsäurephenylhydrazid.

Erhitzt man 1 Theil Gluconsäure in 10 Theilen Wasser mit 1 Theil Phenylhydrazin und 1 Theil 50 procentiger Essigsäure $^3/_4$ Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet die klare kaum gefärbte Flüssigkeit beim Abkühlen das Hydrazid als schwach gelb gefärbte Krystallmasse ab. Die Ausbeute betrug 50 pCt. der Theorie. Als die Mutterlauge nochmals 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt war, fiel beim Erkalten

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

eine weitere beträchtliche Menge von Hydrazid aus, so dass die gesammte Ausbeute 81 pCt. der Theorie erreichte. Zur Reinigung wurde das Product in heissem Wasser gelöst und mit wenig Thierkohle entfärbt. Aus dem Filtrat krystallisirte das Hydrazid in farblosen, glänzenden, kleinen Prismen. Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_6H_{11}O_6 . N_2H_2 . C_6H_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	50.30	50.35 pCt.
H	6.34	6.29 »
N	9.86	9.79 «

Beim raschen Erhitzen sintert sie gegen 195° und schmilzt völlig gegen 200° unter starker Gasentwickelung. In kaltem Wasser und heissem Alkohol ist sie recht schwer löslich und in Aether fast unlöslich. Dagegen wird sie von heissem Wasser in reichlicher Menge aufgenommen. 100 Theile Wasser lösten bei ¼ stündigem Kochen 15.1 Theile Hydrazid. Durch Barytwasser wird die Verbindung leicht gespalten. Wir haben den Versuch absichtlich mit einer kleinen Menge ausgeführt, um den Werth der Methode für den Nachweis der Gluconsäure zu zeigen.

1 g Hydrazid wurde mit 3 g reinem Barythydrat und 30 g Wasser zehn Minuten gekocht, dann die erkaltete Lösung zur Entfernung des Hydrazins fünfmal ausgeäthert, jetzt wieder sammt dem auskrystallisirten Baryt zum Sieden erhitzt und genau mit Schwefelsäure ausgefällt. Das Filtrat wurde mit überschüssigem Calciumcarbonat längere Zeit erwärmt, bis die Lösung neutral blieb. Die abermals filtrirte Flüssigkeit hinterliess beim Eindampfen reinen sofort krystallisirenden gluconsauren Kalk. Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie.

Da die Bildung des Hydrazids auch in Lösungen erfolgt, welche unorganische Salze und andere organische Verbindungen enthalten, so ist diese Methode gewiss das bequemste Mittel, um Gluconsäure daraus abzuscheiden und durch das Calciumsalz zu identificiren.

Galactonsäurephenylhydrazid.

Die Verbindung entsteht auf dieselbe Art wie die vorhergehende. Für ihre Darstellung kann man auch rohe Galactonsäure benutzen, wie folgender Versuch zeigt. 10 g Galactose wurden nach der Vorschrift von Kiliani in 50 g Wasser gelöst und mit 20 g Brom versetzt. Nach dreitägigem Stehen wurde das überschüssige Brom weggedampft, die Bromwasserstoffsäure mit Bleiweiss entfernt und die filtrirte Flüssigkeit mit 10 g Phenylhydrazin und der gleichen Menge 50 procentiger Essigsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Nach kurzer Zeit begann schon in der Wärme die Krystallisation des Hydrazins. Nach einstündigem Erhitzen war der grösste Theil der Galactonsäure

umgewandelt. Nach dem Erkalten wurde das Hydrazid abfiltrirt und und aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle umkrystallisirt. Es bildet farblose, glänzende Blättchen, welche für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$
C	50.25	50.35 pCt.
H	6.49	6.29 »
N	9.92	9.79 »

Beim raschen Erhitzen schmilzt es zwischen 200 und 205°, ebenfalls unter lebhafter Gasentwickelung. Es löst sich ziemlich leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem Wasser und in heissem Alkohol.

Arabinosecarbonsäurephenylhydrazid.

Dasselbe entsteht aus der freien Säure oder dem Lacton unter denselben Bedingungen wie die vorhergehenden Hydrazide, mit welchen es auch in Krystallform und Löslichkeit grosse Aehnlichkeit zeigt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_6.N_2H_2.C_6H_5$
C	50.43	50.35 pCt.
H	6.35	6.29 »

Es schmilzt zwischen 214 und 216° unter Gasentwickelung.

Dextrosecarbonsäurephenylhydrazid.

Für den Versuch diente das Lacton. Das Hydrazid bildet sich sehr leicht und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen Prismen von der Zusammensetzung $C_7H_{13}O_7.N_2H_2.C_6H_5$.

	Gefunden	Berechnet
C	49.34	49.36 pCt.
H	6.33	6.33 »
N	9.16	8.86 »

In heissem Wasser ist es leicht löslich, viel schwerer in Alkohol. Es schmilzt niedriger als die anderen Hydrazide bei 171—172° und zwar zunächst ohne Zersetzung; aber nach kurzer Zeit beginnt in der geschmolzenen Masse eine Gasentwickelung, welche erst langsam, schliesslich aber sehr lebhaft wird und mit totaler Zersetzung endigt.

Mannosecarbonsäurephenylhydrazid.

Für den Versuch diente mannosecarbonsaurer Baryt. 3 g des Salzes wurden mit 3 g krystallisirter Soda und 30 g Wasser bis zur vollständigen Umsetzung gekocht, das Filtrat mit Essigsäure neutralisirt, mit 3 g Phenylhydrazin und der entsprechenden Menge Essigsäure versetzt und eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Schon in der Hitze scheidet sich ein Theil des Hydrazids ab. Nach dem Erkalten betrug die Menge desselben 2.7 g. Aus der Mutterlauge

wurden durch weiteres einstündiges Erhitzen 0.5 g gewonnen, so dass die Ausbeute nahezu quantitativ ist. Für die Analyse war das Hydrazid aus heissem Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}O_7.N_2H_3.C_6H_5$
C	49.41	49.36 pCt.
H	6.56	6.33 «
N	8.98	8.86 »

Beim raschen Erhitzen schmilzt die Verbindung zwischen 220 und 223° unter starker Gasentwickelung. Sie ist in heissem Wasser etwas schwerer löslich als die anderen Hydrazide und fällt beim Erkalten rasch in sehr kleinen Prismen aus.

Rhamnosecarbonsäurephenylhydrazid.

Dasselbe wurde wie die vorherige Verbindung aus dem Barytsalz dargestellt. Es krystallisirt erst beim Erkalten der Lösung. Die Ausbeute ist ebenfalls sehr gut. Gereinigt wurde das Product durch Krystallisiren aus heissem Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_7H_{13}O_6.N_2H_3.C_6H_5$
C	51.87	52.00 pCt.
H	6.60	6.66 »

Es schmilzt unter Zersetzung nicht ganz constant gegen 210° und krystallisirt aus Wasser in kleinen, schiefen, sechsseitigen Blättchen.

Saccharinsäurephenylhydrazid.

Dasselbe entsteht beim einstündigen Erhitzen von Saccharin unter denselben Bedingungen, wie die vorhergehenden. Es scheidet sich aber aus der erkalteten Lösung recht langsam ab. Für die Analyse wurde es aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_5.N_2H_2.C_6H_5$
C	53.12	53.33 pCt.
H	6.74	6.66 »

Die Verbindung schmilzt bei 164—165° ohne Zersetzung und krystallisirt aus Alkohol in äusserst feinen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln. Sie ist in Wasser und Alkohol viel leichter löslich wie die vorhergehenden Verbindungen und wird am besten aus Alkohol umkrystallisirt. Will man die Verbindung für die Erkennung des Saccharins benutzen, so ist die grössere Löslichkeit wohl zu beachten.

Von den Fettsäuren scheint nur die Ameisensäure in wässriger Lösung ein Hydrazid zu bilden. Dasselbe entsteht schon beim 10 Minuten langen Erwärmen einer verdünnten Lösung von ameisensaurem Phenylhydrazin und scheidet sich beim Erkalten krystallinisch aus. Die Reaction verläuft aber nicht ganz glatt, da sie von einer stetigen schwachen Gasentwicklung begleitet ist. Das Product ist schon bekannt.

Die ebenfalls bereits auf anderem Wege dargestellten neutralen Hydrazide der Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure bilden sich auch in 10procentiger wässeriger Lösung beim Erwärmen auf dem Wasserbade. Nur geht die Reaction langsamer von Statten; sie erfordert 3 bis 4 Stunden, wobei die in Wasser schwer löslichen Hydrazide schon in der Wärme auskrystallisiren. Wir haben für die betreffenden Producte durchwegs höhere Schmelzpunkte gefunden, als von anderer Seite angegeben ist.

Succinylphenylhydrazin schmilzt ohne Gasentwicklung bei 217° bis 218° (Freund und Goldsmith [1]) fanden 208—209°).

Aepfelsäurediphenylhydrazid schmilzt nicht ganz constant zwischen 220 und 223° und zersetzt sich bald darauf. (Bulöw [2]) fand 213°.)

Weinsäurediphenylhydrazid schmilzt beim raschen Erhitzen nicht ganz constant erst gegen 240° unter starker Gasentwicklung (Bulöw [2]) giebt 226° an).

Wir haben alle diese Verbindungen analysirt, um die Reinheit zu controliren. Wahrscheinlich beruht die Abweichung der früher angegebenen Zahlen auf der verschiedenen Art des Erhitzens.

Durch qualitative Versuche wurde auch bei der Tricarballylsäure und Citronensäure die Bildung von sehr schwer löslichen Hydraziden in wässeriger Lösung nachgewiesen.

Auf das abweichende Verhalten der Malonsäure wurde früher hingewiesen. Die Reaction bleibt hier in wässeriger Lösung stehen bei der Bildung des sauren Hydrazids, $C_6H_5 . N_2H_2 . CO . CH_2 . COOH$, welches

Phenylhydrazidmalonsäure

genannt werden mag. Erhitzt man 1 Th. Malonsäure mit 3 Th. Phenylhydrazin, 3 Th. verdünnter Essigsäure und 10 Th. Wasser 2 Stunden auf dem Wasserbade, so scheidet sich aus der erkalteten Lösung beim längeren Stehen das Phenylhydrazinsalz der Säure krystallinisch aus. Dasselbe wurde für die Analyse aus heissem Wasser und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt und im Exsiccator getrocknet.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{18}N_4O_3$
C	59.65	59.60 pCt.
H	6.24	5.96 »
N	18.82	18.54 »

Das Salz ist in heissem Wasser leicht löslich und zersetzt sich bei 141—143° unter starker Gasentwicklung.

Aus der mit Schwefelsäure angesäuerten wässerigen Lösung des Salzes extrahirt Aether die Phenylhydrazidmalonsäure, welche beim Verdunsten in feinen Nadeln krystallisirt. Die Verbindung liefert die Hydrazid-Reaction, reagirt stark sauer, reducirt Fehling'sche Lösung

[1]) Diese Berichte XXI, 2462.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

bei Erwärmung und ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Sie schmilzt bei 154° unter lebhafter Gasentwicklung.

Wird das phenylhydrazidmalonsaure Phenylhydrazin 15 Minuten auf 200° erhitzt, so zerfällt es nach der Gleichung:

$$C_6H_5 . N_2H_2 . CO . CH_2 . COOH . N_2H_3 . C_6H_5 = C_6H_5 . N_2H_3 + H_2O + C_9H_8N_2O_2.$$

Das letzte Product entspricht in der Zusammensetzung dem Phtalylphenylhydrazin und ist wahrscheinlich nach der Formel $CH_2 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > N_2H . C_6H_5$ constituirt. Wir nennen es

Malonylphenylhydrazin.

Die Schmelze erstarrt beim Erkalten und liefert beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser feine weisse Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2O_2$
C	61.23	61.36 pCt.
H	4.75	4.54 »
N	16.29	15.91 »

Die Substanz schmilzt bei 128° ohne Zersetzung und ist in Alkohol leicht löslich.

Bei den aromatischen Säuren zeigt sich ein ähnlicher Unterschied in der Hydrazidbildung, wie bei den fetten Verbindungen. Benzoësäure und Mandelsäure liefern beim mehrstündigen Erhitzen in 10procentiger Lösung keine nachweisbare Menge von Hydrazid. Beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisiren die Phenylhydrazinsalze. Dagegen erhielten wir aus der Zimmtsäure bei 4stündigem Erhitzen unter denselben Bedingungen das von Knorr[1]) schon beschriebene Cinnamylphenylhydrazin. Allerdings ist die Ausbeute hier nicht besonders gut.

Bei der elektronegativeren Gallussäure endlich verläuft die Reaction wieder sehr glatt.

Gallussäurephenylhydrazid.

Dasselbe entsteht beim einstündigen Erhitzen in grosser Menge und scheidet sich beim Erkalten aus. Für die Analyse war es aus Wasser umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_4$
C	59.96	60.00 pCt.
H	4.79	4.62 »
N	10.55	10.77 »

Es ist in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt aus Wasser in langen Prismen, welche ungefähr bei 187° unter Zersetzung schmelzen.

[1]) Diese Berichte XX, 1108.

Im Anschluss an die obigen Versuche haben wir bei den Säuren der Zuckergruppe auch die Anilidbildung in wässeriger Lösung untersucht. Die Reaction findet in der That unter denselben Bedingungen statt, wie die Entstehung der Hydrazide; aber sie erfordert längeres Erhitzen und die Producte sind in Wasser viel leichter löslich, wie folgendes Beispiel zeigt.

Gluconsäureanilid.

5 g Gluconsäure wurden mit 5 g Anilin, 50 g Wasser und der zur Lösung der Base nöthigen Menge Essigsäure 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, wobei die Flüssigkeit bis auf 25 ccm concentrirt war. Aus der erkalteten Lösung fiel das Anilid erst beim mehrtägigen Stehen krystallinisch aus. Dasselbe wurde aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{11}O_6 . NH . C_6H_5$
C	53.18	53.13 pCt.
H	6.36	6.27 »

Die Verbindung schmilzt bei 171°, ist in heissem Wasser sehr leicht und in kaltem Wasser ebenfalls in beträchtlicher Menge löslich.

Für die Abscheidung der Gluconsäure und verwandter Verbindungen sind mithin die Anilide kaum zu gebrauchen.

---

493. J. F. Eykman: Ueber das ätherische Oel der Betelblätter.

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einigen Jahren (1885) habe ich im botanischen Garten in Buitenzorg (Java) eine Anzahl Pflanzen einer vorläufigen Prüfung unterzogen [1]), worunter auch die Blätter von Chavica Betle Miq. = Piper Betle L. Wiewohl diese Blätter (jav. Sirih) in Ost-Indien eine besondere Bedeutung besitzen, insofern sie von den Eingeborenen mit etwas Kalk und Catechu gekaut und zu diesem Zwecke überall cultivirt werden, lagen jedoch keinerlei Angaben über deren Bestandtheile vor.

Durch Destillation einer grossen Menge der frischen Blätter mit Wasser unter Cohobirung konnte ich eine ziemliche, im Verhältnisse

---

[1]) Haaxman's Tydschr. v. Pharm. April-Mai 1887. Ann. du jard. bot. de Buitenzorg 1888.

des verwendeten Malenals [1]) jedoch nur geringe Quantität eines ätherischen Oeles gewinnen, welches vollkommen den charakteristisch aromatischen Geruch und Geschmack der Betelblätter besass. Dieses Oel bildete (auch nach Jahren aufbewahrt in verschlossenen Gefässen) eine schwach grünliche bis gelbliche, klare Flüssigkeit, welche an der Luft allmählich goldgelbe und braune Farbe annimmt, auf der Zunge ein stark brennendes Gefühl erzeugt und einen übrigens schwer durch Vergleichung mit anderen Riechstoffen zu beschreibenden Geruch besitzt; derselbe ist angenehm, kräftig, erregend, zum Theil erfrischend an Mentha erinnernd, zum Theil citronartig mit einem kreosotartigen Nebengeruch. Das Oel war schwach linksdrehend (— 3.5° pro 2 dm Schicht mit Natriumlicht) und besass ein spec. Gewicht von 0.959 bei 27°.

Mit starker Kalilauge geschüttelt ging unter allmählicher Braunfärbung ein ansehnlicher Theil (ca. 1/3) in Lösung, woraus verdünnte Schwefelsäure ein Phenol als braune Flüssigkeit ausschied. Dieses Phenol siedete bei der Destillation fast constant zwischen 235° und 240°, hatte ein spec. Gewicht von 1.0236 bei 27°, war völlig klar und farblos und besass einen eigenartigen etwas kreosotartigen Geruch. Auch wegen der gleichen Siedetemperatur erinnerte dieses Phenol an das im Pflanzenreich schon häufiger aufgefundene Carvacrol.

Das vom Phenol befreite Oel lieferte dann beim Fractioniren ansehnliche Mengen zwischen 175—190° und 255—265° siedender Antheile.

Nach Europa zurückgekehrt habe ich die genannten drei Portionen etwas weiter untersucht und die Resultate zur Mittheilung gebracht auf der Pharmaceutischen Section der Naturforscherversammlung in Köln (1888) [2]).

Die Untersuchung hatte ergeben als Bestandtheile ein citronartiges Terpen, ein Sesquiterpen und ein Paraallylphenol (Chavicol) $C_6H_4 < {OH \ (1) \atop C_3H_5 \ (4)}$, für dessen Constitution ich die erforderlichen Beweise beibrachte. Hr. Prof. E. Schmidt erwähnte sodann, dass in dem laufenden Handelsberichte von Schimmel & Co. in Leipzig sich einige Angaben über ätherisches Betelöl fanden, die zu den von mir mitgetheilten Resultaten in Widerspruch standen. In dem Tageblatt der 61. Versammlung in Köln findet sich diesbezüglich Folgendes: »Nach den Angaben von Schimmel & Co. siedet das Betelöl zwischen 250 und 260° und besteht aus einem Phenol,

[1]) Die Blätter werden auf dem Passar (Marktplatze) bei Zahl verkauft. 1000 Stück (1/2 Mark) lieferte nur ein Paar ccm ätherisches Oel.

[2]) Chemiker-Zeitung 1888, 81; Pharmaz. Centralhalle XXIX, 41.

dessen Eigenschaften und Reactionen mit denen des Eugenols vollkommen übereinstimmen, sowie einem indifferenten Kohlenwasserstoff. Diese Angaben fanden völlige Bestätigung. Die untersuchte Oelprobe, welche der Fabrik von Schimmel & Co. entstammte, bestand etwa zu $^3/_4$ aus einem bei 247—248° siedenden Phenol von den Eigenschaften des Eugenols und zu etwa $^1/_4$ aus einem gegen 260° siedenden Kohlenwasserstoff.

Wiewohl das Vorkommen eines zweiten oder sogar mehrerer Phenole in den höher siedenden Antheilen des Betelöles nicht ausgeschlossen war, glaubte ich doch die Identität meines Phenols mit Eugenol bestimmt verneinen zu können und überhaupt an dem Vorkommen von Eugenol in dem Betelöl zweifeln zu müssen, weil ich weder bei den Blättern, noch beim destillirten Wasser, noch bei der häufigen Fractionirung des Phenols von dem sonst so charakteristischen Geruch des Eugenols etwas bemerkt, übrigens von einem in Java an Betelblättern wahrgenommenen eugenolartigen Geschmack oder Geruch nie etwas erfahren habe. Da ich jedoch keinen berechtigten Grund hatte, die Richtigkeit der Angaben seitens der Firma Schimmel & Co. und des Hrn. Prof. Schmidt anzuzweifeln, so konnte ich keine andere Erklärung finden als in dem Umstande, dass das Oel von Schimmel & Co. aus getrockneten, das Meinige dagegen an Ort und Stelle aus frischen Blättern dargestellt war. Dass die beiderseits untersuchten Blätter von verschiedenen Chavicaspecies herrühren würden und also ein Analogon vorlag, z. B. der Zimmtblätter, welche bei Cinnamomum zeylanicum Eugenol, bei Cinnamomum aromaticum dagegen Zimmtaldehyd enthalten u. s. w., schien mir weniger wahrscheinlich, weil die betelkauenden Orientalen wohl Unterschied machen würden zwischen eugenol- und davon in Geruch und Geschmack so sehr verschiedenen chavicolhaltigen Blättern.

In dem nachfolgenden Handelsberichte von Schimmel & Co. findet sich dann die Mittheilung, dass eine weitere Prüfung ihres Phenols auf Veranlassung meiner Angaben unternommen, ergeben hatte, dass das Phenol nicht Eugenol, sondern ein Isomeres desselben war, nämlich $C_6H_3\begin{cases}OCH_3 & (1)\\ OH & (2)\\ C_3H_5 & (4)\end{cases}$. Im Journal für praktische Chemie, Bd. 39, 1889 publicirten die HHrn. Bertram und Gildemeister, Chemiker der Firma Schimmel & Co., die Beweise für diese Constitution. Die genannten Autoren ertheilen ihrem Phenol nun den allgemeinen Namen »Betelphenol« und erwähnen nicht, dass, vorausgesetzt die von mir für Chavicol gegebene Constitution sei die richtige, ihr Phenol als ein »Orthoxymethylchavicol« anzusprechen sei. Ich glaube hierin den Beweis erblicken zu müssen, dass die HHrn. Bertram

und Gildemeister die Richtigkeit meiner Beobachtungen in Zweifel ziehen, ein Zweifel der damals auf der Naturforscherversammlung in Köln durch die unbegründete Behauptung, es sei Eugenol im Betelöl vorhanden, bei manchem Fachgenossen wohl gehegt worden ist.

Würden indessen die genannten Chemiker die Existenz des von mir beschriebenen Betelphenols, des Chavicols, anerkennen, so würden zwei Betelphenole existiren und folglich auch für ihr Phenol ein mehr specieller Namen erwünscht gewesen sein. In dem kürzlich erschienenen neuen Handelsberichte der Firma Schimmel & Co. findet sich weiter unter Betelöl: »Es steht nunmehr fest, dass das Phenol des Betelöls nicht Eugenol, sondern ein Isomeres des Eugenols ist u. s. w. Chavicol als Bestandtheil des Betelöls wird nicht erwähnt. Ich halte es daher für angemessen, nochmals und etwas ausführlicher meine Resultate mitzutheilen. Der Hauptbestandtheil der täglich von vielen Millionen Menschen benutzten Betelblätter dürfte dieses Interesse wohl beanspruchen.

Chavicol.

Das in Java aus dem Betelöl abgeschiedene Phenol wurde zur weiteren Reinigung nochmals in starker Kalilauge gelöst, die Lösung durch Ausschütteln mit Aether von etwa vorhandenen nicht phenolartigen Körpern befreit und dann durch Säurezusatz das Phenol abgeschieden. Die ätherische Lösung hinterliess beim Verdunsten eine kleine Menge eines Oeles von ausgesprochenem Pfeffer- oder Krausemünzgeruch. Das ausgeschiedene braune Phenol wurde in Aether aufgenommen, wobei etwas braunes Harz ungelöst blieb, die ätherische Lösung mit etwas Wasser gewaschen und nach dem Abdestilliren des Aethers destillirt. Der weit grössere Theil destillirte zwischen 235 und 241° (uncorr.), der kleinere Theil zwischen 241 und 245°. Erstere Portion wurde dann wiederholt fractionirt, wobei derjenige Antheil, welcher in grösster Menge innerhalb des kleinsten Temperaturintervalles destillirte, bei ca. 237° als reines Phenol betrachtet wurde.

Das Chavicol bildet eine farblose, klare, ölige Flüssigkeit von dem früher erwähnten Geruch und Geschmack, liess sich in jedem Verhältnisse mit Alkohol, Aether, Chloroform und Petroleumäther klar mischen und löste sich in wässeriger, wie in starker Kalilauge (1 : 3) völlig klar auf. In Wasser, wie in Ammoniak löst sich das Phenol nur wenig. Die gesättigte wässerige Lösung wird unter geringer Lactescirung auf Zusatz eines Tropfens Eisenchlorid blau gefärbt, welche Farbe auf Zusatz von Weingeist verschwindet.

Auch die alkoholische Lösung des Phenols wird von alkoholischer Eisenchloridlösung nicht oder kaum gebläut, dagegen erzeugten die höher siedenden Antheile des Phenols ziemlich dunkle Blaufärbung, was auf das Vorhandensein eines zweiten Phenols hinweist. Durch starke Abkühlung bis —25° konnte ich das Phenol nicht zum Kry-

stallisiren bringen. Das spec. Gewicht mittelst der Mohr'schen Waage bestimmt war 1.041 bei 13°, 1.034 bei 22°.

Durch Oxydation mittelst Permanganat liess sich nach dem Abfiltriren des Manganniederschlages, durch Ausschütteln des angesäuerten Filtrats mittelst Aether keine besondere aromatische Säure abscheiden. Ich erhielt dabei nur Krystalle, welche sich als Oxalsäure erwiesen. Das specifische Gewicht mittelst der Schwimmmethode in einem Gemisch von Chloroform und Aethylenbromid bestimmt war 1.6535. Im Exsiccator verlor die Säure nahezu $^1/_3$ ihres Gewichtes, das Calciumsalz war in Essigsäure unlöslich u. s. w.

Elementaranalysen des Chavicols ergaben folgende Resultate:

0.3100 g gaben bei der Verbrennung 0.9031 g Kohlensäure und 0.2113 g Wasser.

0.3091 g gaben bei der Verbrennung 0.9080 g Kohlensäure und 0.2143 g Wasser.

oder			Mittel	Ber. für $C_9H_{10}O$
C	79.4	80.1	79.75	80.6
H	7.6	7.7	7.65	7.5

Die Moleculargewichtsbestimmung geschah sowohl nach der kryoskopischen Methode, wie durch die Ermittlung der Dampfdichte. Bei der ersteren Methode benutzte ich den schon früher beschriebenen Apparat. (Chem. Zeitung 81, 1888. Zeitschrift für phys. Chemie Bd. IV, [5].)

In 12.5883 g Phenol (Molecular-Depression für äusserste Verdünnung 70—75).

gelöstes Chavicol	'Procent-Gehalt	mg Moleküle pro 100 g	Depression in Celsiusgrade	Molecular-Depression
0.1014 g	0.799	59.6	0.44	73.8
0.1311 g	1.8134	135.3	1.01	74.6

Für die Dampfdichte wurde in verdünnter Wasserstoffatmosphäre in dem nachher zu beschreibenden Apparat gefunden:

1° 65.8 (Bestimmung bei 194°)
2° 67.4 (Bestimmung bei 212°)
} Ber. für $C_9H_{10}O_{67}$.

Die optische Untersuchung mittelst eines Prismas, dessen Brechungswinkel zu 52° 31′ 5″ bestimmt wurde, ergab für die drei Wasserstofflinien α, β und γ und die Natriumlinie:

H_α (C)	33° 30′ 0″	$n_\alpha = 1.54175$
(D)	33° 51′ 8″	$n_d = 1.54682$
H_β (F)	34° 46′ 24″	$n_\beta = 1.56002$
H_γ	35° 33′ 43″	$n_\gamma = 1.57124$

Nach der zweigliedrigen Cauchy'schen Formel aus n_γ und n_α berechnet ergiebt sich dann für $n_A = 1.51881$ und $\log B = 1.99473 - 10$ und für die Molecularrefraction:

	Mol.-Refr.	Berechnet [1]	
$(A-1)$ MV.	67.1	67.35	$C_9H_{10}O=^4$ MV. = 129.6.
$\left(\frac{A^2-1}{A^2+2}\right)$ MV.	39.3	40	
$\left(\frac{d^2-1}{d^2+2}\right)$ MV.	41.4	41.4	

Die Resultate einiger Versuche bezüglich der antiseptischen Wirkung des Chavicols im Vergleich zu Phenol und Eugenol dürften hier noch Platz finden. Es wurden mit einigen Bacterienarten Stich- und Strichculturen angefertigt in sterilisirten Röhrchen mit 8 proc. Nährgelatine, worin verschiedene Mengen der genannten Phenole gelöst waren. Als Grenze, wobei keine Entwicklung von Bacterien mehr sichtbar zu erkennen war, ergab sich als Mittelzahlen für:

	Phenol pCt.	Eugenol pCt.	Chavicol pCt.
Micrococcus B. B.	0.5	0.12	0.07
Micrococcus prodigiosus . . .	0.20	0.08	0.04
Staphylococcus aureus . . .	0.25	0.08	0.05
Bac. febr. typhoid.	0.15	0.05	0.025
Vibrio Koch	unter 0.1	unter 0.03	unter 0.02

[1]) Mittelst der Constanten: (Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 35. — Conrady, Zeitschr. für physik. Chem. III, [3] 226.)

	$(A-1)$ M.-V.	$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ M.-V.	$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ M.-V.
C'	4.86	2.43	2.501
C^0	4.86	2.43	2.592
H	1.29	1.02	1.051
O—	2.71	1.56	1.521
O=	3.29	2.29	2.287
—O—	2.71	1.56	1.683
H	2	1.59	1.707

Das Chavicol stellt sich also als ein starkes Gift für Bacterien heraus, etwa 5 Male stärker als Phenol und circa 2 Male stärker als Eugenol[1]).

Aethylchavicol.

Dieser Aether wurde durch Erhitzen des Chavicols mit Kali, Aethyljodid und absolutem Alkohol dargestellt. Der grössere Theil siedete zwischen 231°—233°, der kleinere zwischen 233° und 235° (uncorr.). Die Fraction 232° hatte ein specifisches Gewicht von 0.955 bei 19°, bildete eine farblose, nach Anis riechende Flüssigkeit, welche durch starke Abkühlung nicht krystallisirte.

0.3010g gaben bei Verbrennung 0.8951g Kohlensäure und 0.2392g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9O.C_2H_5$
C	81.1	81.5 pCt.
H	8.8	8.6 »

Bei der Oxydation mittelst Chromsäuregemisch wird eine Säure gebildet, welche nach dem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 194° (uncorr.) zeigte. (*p*-Aethoxybenzoësäure, Schmp. 195°.)

Moleculargewichtsbestimmungen nach der kryoskopischen Methode, sowie durch Dampfdichtebestimmungen ergaben:

In 12.7502g Phenol (Molecular-Depression für äusserste Verdünnung 70—75).

gelöstes Aethylchavicol	Procent-Gehalt	mg Moleküle pro 100g	Depression	Molecular-Depression
0 2392	1.84	113.5	0.795	70
0.2361	3.593	221.2	1.59	71.9

In Stearinsäure 7.0199g (Molecular-Depression für äusserste Verdünnung 40—45).

0.1794	2.492	154	0.652	42.5
0.1947	5.006	309	1.312	42.1

[1]) Die unter dem Namen Micrococcus B. B. angeführte Art stammte von einer Reincultur des Hrn. Prof. Pekelharing, von Beri-Beri Patienten herrührend. Dieselben wurden mir gütigst von Prof. Forster, dem Director des hiesigen Hygienischen Instituts, wo auch die Versuche ausgeführt wurden, zur Verfügung gestellt. Auffallend ist, dass, während die stark pathogenen Bacterienarten, wie Bac. febr. Thyph. und namentlich Vibrio Koch sich nur wenig wiederstandsfähig den Antiseptica gegenüber verhielten, Micrococcus Beri-Beri in dieser Beziehung sich sehr abweichend zeigt.

Für die Dampfdichte wurde in verdünnter Wasserstoffatmosphäre bei 194° gefunden 83, berechnet für $C_9H_9OC_2H_5$ 81.

Die Bestimmung der Brechungsindices mit dem vorigen Prisma ergab:

H_α (C)	31° 25′ 36″	$n_\alpha = 1.51158$
(D)	31° 42′ 50″	$n_d = 1.51600$
H_β (F)	32° 33′ 35″	$n_\beta = 1.52812$
H_γ	33° 13′ 38″	$n_\gamma = 1.53780$

woraus folgt: $n_A = 1.49118$ und $\log B = 1.94369-10$ und

	Mol.-Refr.	Berechnet	
(A—1) MV.	83.2	82.2	
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV.	49.3	49	$C_{13}H_{14}O^{=4}$. MV. = 169.5.
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV.	51.2	50.9	

Methylchavicol.

Zur Darstellung des Methyläthers wurden die etwas höher siedenden Antheile des Phenols (238—243°) mit Kali und Methyljodid in methylalkoholischer Lösung erhitzt. Der resultirende Aether besass ein specifisches Gewicht von 0.986 bei 22° und destillirte zum grössten Theil bis 230°. Beim weiteren Fractioniren ging der grössere Theil bei ca. 226° über. Diese Fraction hatte ein specifisches Gewicht von 0.967 bei 26° (durch Schwimmmethode in verdünntem Weingeist bestimmt). Das Methylchavicol bildet eine klare, farblose Flüssigkeit, die, ebensowenig wie das Phenol, durch starke Abkühlung (bis —25°) zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Der Geruch war wie der Geschmack deutlich anisartig, wiewohl weniger stark wie beim Anethol.

Die optische Prüfung ergab mittelst des vorigen Prismas:

H_α (C)	32° 31′ 15″	$n_\alpha = 1.52756$
(D)	32° 50′ 27″	$n_d = 1.53222$
H_β (F)	33° 35′ 0″	$n_\beta = 1.54294$
H_γ	34° 31′ 10″	$n_\gamma = 1.55641$

woraus folgt: $n_A = 1.50512$ und $\log B = 1.98520-10$ und für die Molecular-Refractionen:

	Mol.-Refr.	Berechnet	
(A—1) MV.	76.3	74.8	
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV.	44.8	44.5	$C_{10}H_{12}O^{=4}$. MV. = 151.
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV.	46.8	46.22	

Durch Oxydation des Methyläthers mittelst Kaliumpermanganat in der Kälte wie in der Wärme wurde eine locker krystallisirende Säure erhalten, die aber bei jeder Darstellung einen verschiedenen Schmelzpunkt besass, der zwischen 145°, 154°, 156°, 172° variirte. Durch weitere Behandlung während einiger Tage mit Permanganatlösung, Abfiltriren des Manganniederschlags, Uebersättigen des noch rothgefärbten Filtrats mit Schwefelsäure, wurde dann schliesslich beim Erkalten aus der in der Kochhitze entfärbten Lösung eine in langen, schweren Nadeln krystallisirende Säure erhalten vom Schmelzpunkt 177—178° (uncorr.). Während die niedriger schmelzenden Säuren ein höheres Aequivalentgewicht besassen (159—162), was durch Titration mit einer $\frac{5.85}{N}$-Barytlösung bestimmt wurde, zeigten die bei 177—178° (uncorr.) schmelzenden Nadeln genau die Sättigungscapacität der Anissäure (Schmelzpunkt 178°).

0.142 g in wenig warmem Weingeist gelöst und mit Phenolphtalein versetzt, verlangten 5.45 ccm der Barytlösung, also Aequivalentgewicht der Säure $\frac{5.85}{5.45} . 0.142 = 152.4$.

0.176 g einer anderen Darstellung verlangten 6.7 ccm der Barytlösung, woraus sich ergiebt Aequivalent der Säure: $\frac{5.85}{6.7} . 0.176 = 153.6$.

Dieselbe Menge käuflicher Anissäure brauchte 6.67 ccm der Barytlösung oder Aequivalent = 154.3. (Berechnet für Anissäure 152) [1]).

Das specifische Gewicht der Säure (mittelst der Schwimmmethode in einem Gemische von Chloroform und Petroleumäther bestimmt) war 1.377 bei 17° (specifisches Gewicht der Anissäure 1.375 bei $\frac{m}{4}$, Tabelle Landolt und Börnstein).

Die Filtrate der Anissäure lieferten nach dem Ausschütteln mit Aether eine auf dem Wasserbade unter dem Wasser schmelzende Säure, welche in kaltem Wasser sehr wenig, in kochendem gut löslich war. Die erhaltene geringe Menge gestattete eine völlige Reinigung nicht und konnte ich bloss durch Titration feststellen, dass die Säure ein Aequivalentgewicht besass von 168.6. Mit Rücksicht auf die Bildung der Anissäure als Endproduct der Oxydation dürfte diese Säure als *p*-Methoxyphenylessigsäure (= Homoanissäure, Aequivalentgewicht 166, Schmelzpunkt 86°, schwer löslich in Wasser) anzusprechen sein. Die Bildung von Anissäure beweist, dass im Chavicol nur eine kohlenstoffhaltige Seitenkette und zwar in der Parastellung vertreten ist und folglich die Constitution $C_6H_4 < {}^{OH\ (1)}_{C_3H_5\ (4)}$ sein muss.

---

[1]) In beiden Fällen krystallisirte das Barytsalz in schönen perlmutterglänzenden Blättchen aus. Auch das Bleisalz krystallisirt in grossen perlmutterglänzenden Tafeln.

Ausser dem Chavicol und wahrscheinlich einer geringeren Menge noch anderer Phenole enthält das frisch destillirte Betelöl eine ansehnliche Menge anderer Bestandtheile. Aus der vom Phenol befreiten Fraction, 173—190°, welche an der Luft stark ozonosirend wirkt und in eine dickliche, gelbe Flüssigkeit übergeht, gelang es mir nicht, ein reines Terpen von genügend constantem Siedepunkt und in ausreichender Menge abzuscheiden zur Identification mit einem der Wallach'schen Terpene. Wahrscheinlich enthält das Oel mehrere Terpene, vielleicht auch Cymol, Cineol u. s. w., jedoch kein Pinen. Die leichter siedenden Antheile, Siedepunkt 173—176°, besassen einen höchst feinen, an Citrus erinnernden Geruch, ein spec. Gewicht von 0.848 bei 16°, eine Rotation von — 5° 20′ in 1 dcm Schicht für Natriumlicht, und wurde von Schwefelsäure orangeroth, von Brom in essigsaurer Lösung nicht gefärbt. Ein krystallinisches Bromid oder Hydrochlorat vermochte ich nicht zu erhalten.

Die Fraction, 190—220°, besass ein noch stärkeres Rotationsvermögen als die terpenhaltige, so dass vielleicht noch ein anderer sauerstoffhaltiger, optisch activer Körper (möglicherweise Linksmenthon oder -menthol wegen des schon erwähnten deutlichen Menthageruchs) in den mittleren Fractionen vorliegt. Durch weiteres Fractioniren konnte ich jedoch keinen einheitlichen Körper gewinnen.

Derjenige Antheil, welcher höher siedet als das Phenol und von Brom in essigsaurer Lösung allmählich tief indigblau gefärbt wird (auch durch Essigsalzsäure), liefert beim Fractioniren einen farblosen, bei ca. 260° siedenden Kohlenwasserstoff von unbedeutendem, wenig charakteristischen Geruch. Specifisches Gewicht 0.917 bei 13°.

0.3081 g gaben beim Verbrennen 0.9888 g Kohlensäure und 0.3276 g Wasser.

		$(C_5H_8)_x$
C	87.5	88.2
H	11.8	11.8

Siedepunkt und Dichte weisen darauf hin, dass dieser Kohlenwasserstoff ein Sesquiterpen ist, was durch eine Moleculargewichtsbestimmung auf kryoskopischem Wege bestätigt wurde.

In 12.11 g Phenol (Molec.-Depression für äusserste Verdünnung 70—75) gaben:

$C_{15}H_{24}$	Procentgehalt	mg Moleküle pro 100 g	Depression	Molecular-Depression
0.0932 g	0.764	37.4	0.27	72
0.0846 »	1.447	70.9	0.52	73,5

Bei der optischen Prüfung wurde gefunden:

H_α (C)	30° 41′ 36″	$n_\alpha = 1.50080$
(D)	30° 54′ 38″	$n_\delta = 1.50400$
H_β (F)	31° 28′ 27″	$n_\beta = 1.51228$
H_γ	31° 56′ 46″	$n_\gamma = 1.51919$

woraus sich ergiebt $n_A = 1.48649$ und $\log B = 1.78964 - 10$ und

	Mol.-Refr.	Berechnet	
$(A-1)$ MV.	108.2	107.9	$C_{15}H_{24} = ^9$. MV. = 222.4.
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV.	63.9	63.1	
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV.	65.9	66.1	

Durch das Vorhergehende dürfte festgestellt sein, dass die Formel des Chavicols, $C_6H_4 < \overset{OH\ (1)}{C_3H_5\ (4)}$, ist. Zur Beantwortung bleibt noch die Frage, welche Structur die C_3H_5-Gruppe besitzt. Theoretisch sind vier Fälle möglich, nämlich zwei stereochemische Isomere der Propenylgruppe:

1) $C_6H_4 . OH . CH = CH . CH_3$

Cis-, malenoïde oder plan-symmetrische Form

2) $C_6H_4 . OH . CH = C(H) . CH_3$

Trans-, fumaroïde oder axial-symmetrische Form

und zwei Isomere der Allylgruppe

3) $-CH_2 . CH : CH_2$

Normales Allyl.

4) $-C(=CH_2)(CH_3)$

Isoallyl.

Weil nun in dem Anethol $C_6H_4 . OCH_3 . CH : CH . CH_3$ (1. 4) die Anwesenheit einer Propenylgruppe durch die Perkin'sche Synthese aus *p*-Methoxyphenylcrotonsäure (J. 1877, 382) sicher gestellt ist, so liegt, weil das Methylchavicol nur isomer und nicht identisch ist mit dem Anethol, in dem Chavicol jedenfalls nicht dieselbe Propenylgruppe vor, wie in dem Anethol. Die schwierige vollständige Oxydation der C_3H_5-Gruppe des Methylchavicols zu COOH unter anscheinend erheblicher Bildung intermediärer Säure ist durch die Propenyl-, wie auch Isoallylstructur weniger gut zu deuten, so dass wahrscheinlich die normale Allylgruppe $-CH_2 . CH : CH_2$ vertreten ist.

Es liegt hier also ein ähnlicher Fall vor wie beim Eugenol, dessen C_3H_5-Gruppe ebenfalls diese Allylstructur zugeschrieben wird wegen der Nicht-Identität des Eugenols mit dem durch Erhitzen der Homo-

ferulasäure mit Kalk dargestelltem Iseugenol und der Bildung intermediärer Säuren bei der Oxydation von Aceteugenol und Methyleugenol (Tiemann, Nagai, Matsmoto, Kraaz u. A.).

In Harmonie mit dieser Constitution des Methylchavicols und Eugenols als Allylbenzolderivaten sind ihre geringen Dichten und niedrigeren Siedepunkte in Vergleich zu denen der die Propenylgruppe enthaltenden Isomeren Anethol resp. Iseugenol. Deutlicher noch kommt diese peripherische Stellung der Doppelbindung in Vergleich mit der mehr centrischen Stellung in der Propenylgruppe zum Ausdruck in der Dispersion und den Brechungsindices. Zum Vergleich mit den für Methylchavicol ermittelten optischen Constanten habe ich dieselben auch für Anethol mit dem nämlichen Prisma bestimmt und gefunden:

H_α (C.)	34° 14′ 0″	$n_\alpha = 1.55230$
H (D.)	34° 38′ 42″	$n_d = 1.55818$
H_β (F.)	36° 5′ 50″	$n_\beta = 1.57881$
H_γ	37° 36′ 2″	$n_\gamma = 1.59990$

woraus sich ergiebt $n_A = 1.51527$ und $\log B = 2.202663 - 10$.

	Mol.-Refr.	Berechnet	
$(A-1)$ MV.	76.7	74.8	$C_{10}H_{12}O = 4$ MV. = 149.
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV.	45	44.5	
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV.	47.9	46.2	

Wie ersichtlich, sind die Brechungsindices für n_α bis n_γ [1]) bedeutend höher wie beim Methylchavicol. Sehr stark tritt auch der Unterschied in der Dispersion hervor; während dieselbe beim Chavicol und seinen Aethern nahezu gleich gefunden wurde, z. B. $\frac{H_\gamma - H_\alpha}{d} = 0.028$, ist dieselbe für Anethol = 0.048, also bedeutend höher. Weil nun auch andere Benzolderivate, welche ein doppeltgebundenes Kohlenstoffpaar, wie in der Propenylgruppe, unmittelbar am Benzolring enthalten, hohe Dispersionen zeigen (Zimmtalkohol, Styrol [2]), und andererseits Körper mit der Allylgruppe, wie Eugenol, Methyleugenol, kleinere mit der des Chavicols übereinstimmende Dispersionsvermögen besitzen, wie aus nachstehenden Bestimmungen hervorgeht, so schien es als-

---

[1]) Nasini fand $n_\alpha = 1.55559$, $n_\gamma = 1.59817$ bei $d = 0.9913$ (14.9°).

[2]) J. W. Brühl, Ann. Chem. Pharm. 235, 13, 17. Auch Körper wie Zimmtaldehyd, Aethylcinnamat zeigen abnorm hohe Dispersionen; dieselben sind z. Theil, namentlich bei den Aldehyden, auf den doppeltgebundenen Sauerstoff zurückzuführen. Beim Vergleich aber mit Benzaldehyd und Methylbenzoat tritt der starke Einfluss dieser Doppelbindung jedoch deutlich hervor.

ob überhaupt in diesen Dispersionsverhältnissen ein einfaches Mittel vorlag, um zwischen Allyl und Propenyl (und dergleichen Kenomerien) zu entscheiden. Ich habe dieses nun zunächst am Iseugenol geprüft und auch bestätigt gefunden. Dazu stand mir eine von Hrn. Prof. Tiemann dargestellte kleine Probe des Iseugenols zu Gebote, wofür ich an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank ausspreche. Wegen der gelblichen Farbe, welche das Präparat mit der Zeit des Aufbewahrens angenommen hatte (eine Destillation liess die geringe Menge nicht ohne erheblichen Verlust zu), konnte ich n_γ nicht bestimmen. Jedoch geht aus der Dispersion $H_\beta - H_\alpha$ hervor, dass auch beim Iseugenol eine der des Anethols entsprechende hohe Dispersion vorliegt. Auch ist die Molecular-Refraction des Iseugenols wieder erheblich grösser, als beim Eugenol. Gefunden wurde:

	Eugenol	Aethyleugenol	Iseugenol
	n_α 1.53310	1.52059	1.56170
	n_d 1.53716	1.52530	1.56804
	n_β 1.55126	1.53837	1.58684
	n_γ 1.56260	1.54829	—
woraus sich ergiebt:			
	n_A 1.51005	1.49904	1.53110
	log. B 1.99488—10	1.967536—10	2.119833—10

Die Molecular-Refractionen sind dann:

	Eugenol, $C_{10}H_{12}O_2 = 4$ MV = 153.4		Aethyleugenol, $C_{12}H_{16}O_2 = 4$ MV = 188		Iseugenol, $C_{10}H_{12}O_2 = 4$ MV = 150.5	
	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden	berechnet
$(A-1)$ MV.	78.3	77.5	93.8	92.4	80.0	77.5
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ MV.	45.9	46.0	55.5	55.0	46.5	46.0
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV.	48.2	47.7	57.6	56.95	49.25	47.74

Nach diesem Ergebnisse liess sich nun auch beim Shikimol (Safrol), für welche Substanz ich vor einigen Jahren die Constitution: $C_6H_3 . O_2CH_2 . C_3H_5$ (1·2·4) feststellte, leicht zwischen einer Propenyl- und Allylgruppe entscheiden. Die Dispersion des Safrols [1]) entspricht nämlich der des Chavicols und seiner Aether, und würde

[1]) Sur les principes constituants de l'Illicium religiosum (jap. Shikimi), Rec. d. Trav. Chim. d. Pays-Bas 1885, IV, 1.

demnach auch in diesem Körper eine Allylgruppe anzunehmen sein. Zur weiteren Controlle dieser Schlussfolgerung habe ich dann noch Isosafrol dargestellt und optisch untersucht.

Durch Erhitzen von Piperonal, Natriumpropionat und Propionsäureanhydrid wurde leicht die schon von Lorenz[1]) dargestellte Methylen-α-homokaffeesäure, $C_6H_4 . O_2CH_2 . CH : C(CH_3)COOH$, erhalten. Aus einzelnen Grammen dieser Säure bekam ich dann beim Erhitzen mit Kalk im luftverdünnten Raume eine farblose, an der Luft sich etwas gelb färbende Flüssigkeit von eigenartig aromatischem Geruch und 1.1.9 spec. Gew. bei 21°. Den Siedepunkt habe ich der kleinen Quantität wegen nicht genauer bestimmt, derselbe lag in der Nähe von 240—245°, war also, wie die Dichte, höher als beim Safrol. In essigsaurer Lösung gab es mit Schwefelsäure allmählich schöne Violettfärbung. Eine Dampfdichtebestimmung ergab 80.25 anstatt: berechnet für Isosafrol = m-p-Methylenoxypropenylbenzol 81. Die optische Prüfung mittels eines Prismas, dessen Brechungswinkel = 55° 12′ 15″ war, lieferte folgende Zahlen:

H_α (C.)	46° 26′ 23″	$n_\alpha = 1.56407$
(D.)	46° 41′ 47″	$n_d = 1.57066$
H_β (F.)	47° 29′ 40″	$n_\beta = 1.59113$

woraus folgt $n_A = 1.53113$ und log. B = 2.151795—10 und:

		Mol.-Refr.	Berechnet	
(A — 1)	MV.	76.9	74.9	$C_{10}H_{10}O_2 = 4$ MV. = 144.8.
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$	MV.	44.8	44.0	
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$	MV.	47.5	45.8	

Auch hier also wieder die erwartete, der Propenylgruppe entsprechende hohe Dispersion und eine Mol. Refraction erheblich höher, als die des Safrols, wofür früher (l. c.) gefunden wurde bei einer Dichte von 1.096, $n_d = 1.53379$, während ich jetzt mit einer Probe reinen Safrols aus der Fabrik von Schimmel und Co. mittelst des Pulfrich'schen Refractometers fand $n_d = 1.53860$ bei einer Dichte von 1.102, woraus in beiden Fällen genau übereinstimmend folgt $\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV. = 46, ber. 45.8. Die Bestimmung der Dispersion bietet deshalb ein wichtiges Hülfsmittel zur Unterscheidung zwischen der Allyl- und Propenylgruppe. In nachfolgender Tabelle finden sich übersichtlich die gefundenen Dispersionen zusammengestellt (neben den von Nasini

---

[1]) Diese Berichte XIII, 757.

für Allylparakresolat und Anethol und von Brühl für Zimmtalkohol gefundenen Werthen [1]).

		$n_\gamma - n_\alpha/d$	$n_\beta - n_\alpha/d$	$n_\delta - n_\alpha/d$	
Allylparakresolat	(N.)	—	0.0178	—	
Chavicol	(E.)	0.0285	0.0177	0.0049	Allylderivate
Methylchavicol	(E)	0.0294	0.0157	0.0049	
Aethylchavicol	(E.)	0.0275	0.0174	0.0046	
o-Oxymethylchavicol	(E.)	0.0285	0.0151	0.0043	
Eugenol	(E.)	0.0289	0.0178	0.0040	
Aethyleugenol	(E.)	0.0271	0.0174	0.0043	
Safrol	(E.)	0.0272	0.0168	0.0046	
Anethol	(E.)	0.0476	0.0265	0.0059	Propenyl-derivate
»	(N.)	0.0480	0.0258	0.0070	
Iseugenol	(E.)	—	0.0231	0.0058	
Isosafrol	(E.)	—	0.0242	0.0059	
Zimmtalkohol	(B.)	0.0395	0.0238	0.0065	

Als Mittelzahlen ergeben sich dann für die Derivate des

	Allylbenzols	Propenylbenzols
$n_\gamma - n_\alpha/d$	0.028	0.043
$n_\beta - n_\alpha/d$	0.017	0.024
$n_\delta - n_\alpha/d$	0.0045	0.0063

Für die Molekularrefraktion der die Allylgruppe enthaltenden Körper fand ich z. B. für $\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV. um 0.2—0.6 zu hohen Werthe, während bei den Propenylhaltigen diese Differenz im gleichen Sinne etwa 1.7 betrug. Es dürfte hieraus hervorgehen, dass, ebensowenig als der Einfluss einer Doppelbindung auf dem Mol. Volum bei gewöhnlicher Temperatur constant ist, auch der Refractionswerth einer Doppelbindung bei Anwendung der Formeln für die Mol.-Refraction, welche der Dispersion keinerlei Rechnung tragen, nicht als constant betrachtet werden kann. Das Bedürfniss nach einem Hülfsmittel um aus den Brechungsindices die Dispersion zu eliminiren, wird, nachdem von Brühl [2]) die Unhaltbarkeit aller bis jetzt vorgeschlagenen Formeln, auch der Cauchy'schen betont wurde, durch die angeführten Fälle um so mehr fühlbar.

Phenol von Bertram und Gildemeister (Schimmel und Co.)

Zum Vergleich des von den obengenannten Autoren aus getrockneten Siamesischen Betelblättern dargestellten Phenols mit dem Meinigen, erhielt ich auf Anfrage um eine kleine Probe ihres Prä-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 235.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 235, 233.

parates freundlichst von der Firma Schimmel und Co. einzelne Grammen Ihres Phenols, sowie etwa 15 g des von ihn benutzten ätherischen Oels zugeschickt. Folgende Unterschiede liessen sich leicht feststellen.

Aetherisches Oel.	Schimmel und Co.	Eykman.
Farbe	tiefbraun	farblos, mit schwach grün- bis gelblichem Stich,
Geruch	nicht als Betelgeruch zu erkennen, wie gewöhnliche, trockne Theeblätter	sehr angenehm, kräftig, erregend; reiner Betelgeruch.
Specifisches Gewicht	1.024 bei 15°,	0.969 bei 15°,
Mit starker Kalilauge	tritt eine geringe dunklere Färbung ein	färbt sich allmählich dunkler, braun- bis etwa purpurroth.
Siedepunkt nach Entfernung des Phenols	unter 200° destilliren nur wenige Tropfen, ein geringer Theil geht zwischen 200 u. 250° über, die Hauptmenge bei 250—275°.	ansehnlicher Theil destillirt zwischen 173°—190°, eine ziemliche Menge zwischen 190 u. 250°, zwischen 250 u. 265°.

Phenol.	Schimmel und Co.	Eykman:
Geruch	Schwach, etwas zimmtartig, nicht an Betel erinnernd.	angenehm kräftig dem Betelgeruch eigen, etwas kreosotartig.
Spec. Gew.	1.067 bei 15°	1.030 bei 15°
Siedepunkt	254—255° (corr.?)	236—238° (uncorr.)
Löslich in Wasser	sehr wenig	ca. 3—4 mal mehr
Gesättigt wässerige Lösung mit Eisenchlorid	nicht gefärbt	blau gefärbt
In alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid	tief blau	kaum blau gefärbt
Mit 32procent. Kalilauge (mehrfaches Volum)	scheidet sich als öliges Kaliumsalz aus	klar löslich

Schon hieraus geht deutlich hervor, dass die beiderseits untersuchten Betelöle und Betelphenole wesentlich verschieden sind *). Weil

*) Da B. und G. speciell erwähnen, dass ihr Phenol, so lange noch Verunreinigungen vorliegen, selbst im Kohlendioxydstrome nicht ohne Zersetzung destillirt, so habe ich, um dem Vorwurf zu entgehen, dass bei der häufig fractionirten Destillation bei normalem Luftdruck meines Phenols, dieses sich zersetzt haben würde, aus der mir noch restirenden Menge Oels, das Phenol

von B. und G. dieselben nicht ausgeführt wurden, habe ich mit dem Schimmel'schen Phenol Moleculargewichtsbestimmungen vorgenommen sowie auch die Brechungsindices bestimmt.

In 13.0141 g Phenol (Molec.-Depr. für äusserste Verdünnung 70—75) ergaben:

Substanz	Proc.-Geh.	Mgr. mol. p 100 g	Depression	Mol.-Depr. ber. für $C_{10}H_{12}O_2$
0.100 g	0.762	46.5	0.34°	73.1
0.1377 g	1.794	109	0.80°	73.1
0.2450 g	3.58	218	1.65°	75.5
0.2913 g	5.605	342	2.64°	77.3
0.3004 g	7.58	462	3.69°	79.4

Für die Dampfdichte in verdünnter Wasserstoffatmosphäre fand ich 84.8, berechnet für $C_{10}H_{12}O_2$ 82.

Mittelst dem Prisma mit Brechungswinkel 52°21'5" fand ich

H_α (C)	36° 6'31"	$n_\alpha = 1.53609$
(D)	33°25'24"	$n_d = 1.54066$
H_β (F)	34°13'12"	$n_\beta = 1.55211$
H_γ	35°13' 7"	$n_\gamma = 1.56634$

woraus folgt

$$n_A = 1.51256 \text{ und } \log B = 2.0057811-10 \text{ und}$$

$(A-1)$ MV	79.2	77.5	$C_{10}H_{12}O_2 = 4$. MV = 154.6.
$\frac{A^2-1}{A^2-2}$ MV	46.4	46	
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ MV	48.56	47.74	

Bertram und Geldmacher bewiesen nun die Identität des Methyläthers ihres Phenols mit dem des Eugenols und somit auch die der beiden C_3H_5-Gruppen. Völlig damit im Einklag, gab nun ihr Phenol niedrige Brechungsindices und eine Dispersion $\frac{H_\gamma - H_\alpha}{d} = 0.0285$, welche wieder derjenigen des Eugenols, Chavicols, Safrols völlig gleichkommt. Ich glaube daher, dass, wenn im Eugenol die Anwesenheit

---

abgeschieden, bei geringem Druck destillirt und soweit die geringe Menge von einigen ccm zuliess auch fractionirt (es siedete bei 115° bei 11—12 mm, das Schimmel'sche Phenol bei 131—132° und 12—13 mm). Bei Temperaturen unter dem Siedepunkt gelegen, habe ich dann im verdünnten Wasserstoffatmosphäre Dampfdichtebestimmungen nochmals vorgenommen. Ich erhielt die Zahlen 1° 66.1 bei 194°, 2° 66.4 bei 232°; während ich früher fand 65.8 bei 194° (ber. für $C_9H_{10}O$ 67).

einer normalen Allylgruppe als bewiesen erachtet werden kann [1]), die Relation der drei genannten Phenole sich folgendermaassen formuliren läset:

Chavicol = *p*-Oxyallylbenzol.

Phenol (B u. G.) = *o*-Methoxychavicol = *o*-Methoxyparaoxyallylphenol.

Eugenol = *o*-Oxymethylchavicol = *m*-Oxy-*p*-methoxyallylbenzol.

Weil das Schimmel'sche Phenol bedeutend höher siedet, als das Chavicol, so wird es wahrscheinlich, dass die höchst siedenden Antheile meines Phenols, auch wegen der intensiven Blaufärbung mit Eisenchlorid in alkoholischer Lösung *o*-Oxymethylchavicol enthalten. Das Vorkommen beider Phenole im Betelöl macht ohne weiteres schon die Identität beider C_3H_5-Gruppen annehmbar. Da nun das Schimmel'sche Betelöl keine unter 200° siedenden Antheile enthält, so scheint es als ob die von Schimmel und Co. benutzten getrockneten Betelblätter nur noch die höher siedenden Bestandtheile, *o*-Oxymethylchavicol und Sesquiterpen enthalten. Dass dabei das Chavicol ganz oder nahezu ganz verschwunden ist, ist wohl etwas schwer verständlich. Entweder müsste es mit den Terpenen u. s. w. verflüchtigt sein, oder auch leichter als *o*-Oxymethylchavicol verharzen. Möglich auch wäre, dass das Schimmel'sche Oel mittelst gespannten Dampfes ohne Cohobirung dargestellt war (diesbezügliche Angaben finden sich in der citirten Arbeit nicht) und in Folge dessen die höher siedenden Antheile vollständiger als bei der von mir befolgten gewöhnlichen Destillation zur Abscheidung gelangten, während die löslicheren Bestandtheile (Chavicol) in dem Destillationswasser gelöst blieben, bei mir dagegen durch die Cohobirung und das Ausschütteln des letzten Destillats mit Aether ohne erheblichen Verlust gewonnen wurden. Jedenfalls entbehrt das Schimmel'sche Oel diejenigen Bestandtheile,

---

[1]) Streng genommen war dieser Beweis m. E. nicht geführt worden. Die Nicht-Identität des Eugenols mit dem Isoeugenol schliesst nur eine der stereochemischen Isomerien des Propenyls aus, und die Bildung intermediärer Säuren bei der Oxydation (Homoacetvanillin- und Dimethoxybenzoylcarbonsäure) lassen sich, wenn auch am besten durch die normale Allylstructur, durch alle C_3H_5 Formel erklären (vergl. Tiemann, diese Berichte XI, 665). Aus den optischen Verhältnissen darf aber der Schluss gezogen werden, dass keine der beiden stereochemischen Formel vorhanden ist, weil voraussichtlich beide abnorm hohe Dispersionen besitzen werden. Ferner wird wahrscheinlich die Isoallylstructur eine Dispersion besitzen, welche zwischen der des Propenyls und normalen Allyls liegt, sodass die vollkommene Gleichheit der Dispersionen von Chavicol, Eugenol, Safrol u. s. w. mit der des Allylparakresolats, worin das normale Allyl sicher enthalten ist, berechtigt in allen diesen Körpern die Gruppe $-CH_2.CH:CH_2$ anzunehmen.

welche den Betelblättern ihren ganz characteristischen und angenehmen Betelgeruch verleihen d. h., die niedrigst siedenden Antheile: Terpene, nach Mentha riechender Körper, Chavicol u. s. w. und kann dieses Oel deshalb schwerlich den Name Betelöl führen.

Amsterdam, 20. October 1889.

494. J. F. Eykman: Apparat zur Bestimmung der Dampfdichte bei geringem Druck.

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Pinner.)

Während bei den gewöhnlich befolgten Methoden zur Dampfdichtebestimmung das Volum gemessen wird, welches eine abgewogene Menge der Substanz beim Vergasen einnimmt (A. W. Hofmann, V. Meyer), habe ich bei den vorstehenden Bestimmungen die dadurch veranlasste Druckzunahme gemessen und daraus die Dampfdichte berechnet. Der Apparat, welchen ich dabei benutzte, findet sich in der Fig. I abgebildet und ist ohne Weiteres verständlich. Die Röhre *A* wird in dem blecheisernen, hartgelötheten Bade eingesetzt und dieses oben mit einem guten, durchschnittenen Korke, in dessen eine Hälfte ein Thermometer eingesetzt ist, verschlossen und mit etwas Leinsamenmehl lutirt. Die Schlifffläche der Röhrenmündung wird mit etwas hartem Fett eingerieben (Hähne seien vollkommen schliessend und ebenfalls gut eingefettet) und dann das Schliessstück *B* (Fig. II, nat. Grössen) aufgesetzt, nachdem man darin das die Substanz enthaltende Röhrchen eingehängt hat. Diese Röhrchen wurden zur Füllung durch die noch etwa 1 mm weite Oeffnung *a* in Berührung gebracht mit der zu untersuchenden Flüssigkeit, bis sie sich bis etwa *d* angefüllt hatten (Fig. III). Die Endung *C* wird dann vor dem Gebläse dichtgeschmolzen, die Mündung *a* mit einem Stückchen Filtrirpapier von anhängender Flüssigkeit gereinigt und dann auch das Ende *a*, welches inmittelst durch die Abkühlung von *C* von Flüssigkeit befreit worden ist, zugeschmolzen. Durch Wägung des Röhrchens vor und nach der Füllung [1]) erfährt man die Menge der

[1]) Unerlässlich ist dabei durch Schleudern die im verengten Theil *a* sich befindende Luft durch Flüssigkeit zu ersetzen, was übrigens sehr leicht gelingt. Würde man dies versäumen, so würde beim Zerbrechen im Apparate diese Luft sich durch den geringen Druck stark expandiren und Substanz im oberen Theil der Röhre verspritzt und dann nicht vergast werden.

eingebrachten Substanz. Ist nun das Schliessstück *B* mit dem Substanzröhrchen aufgesetzt worden, so taucht man die Oeffnung *P* des Manometers in ein Gefäss mit Quecksilber ein und pumpt den Apparat mit der Luftpumpe möglichst leer, während man im Bade die

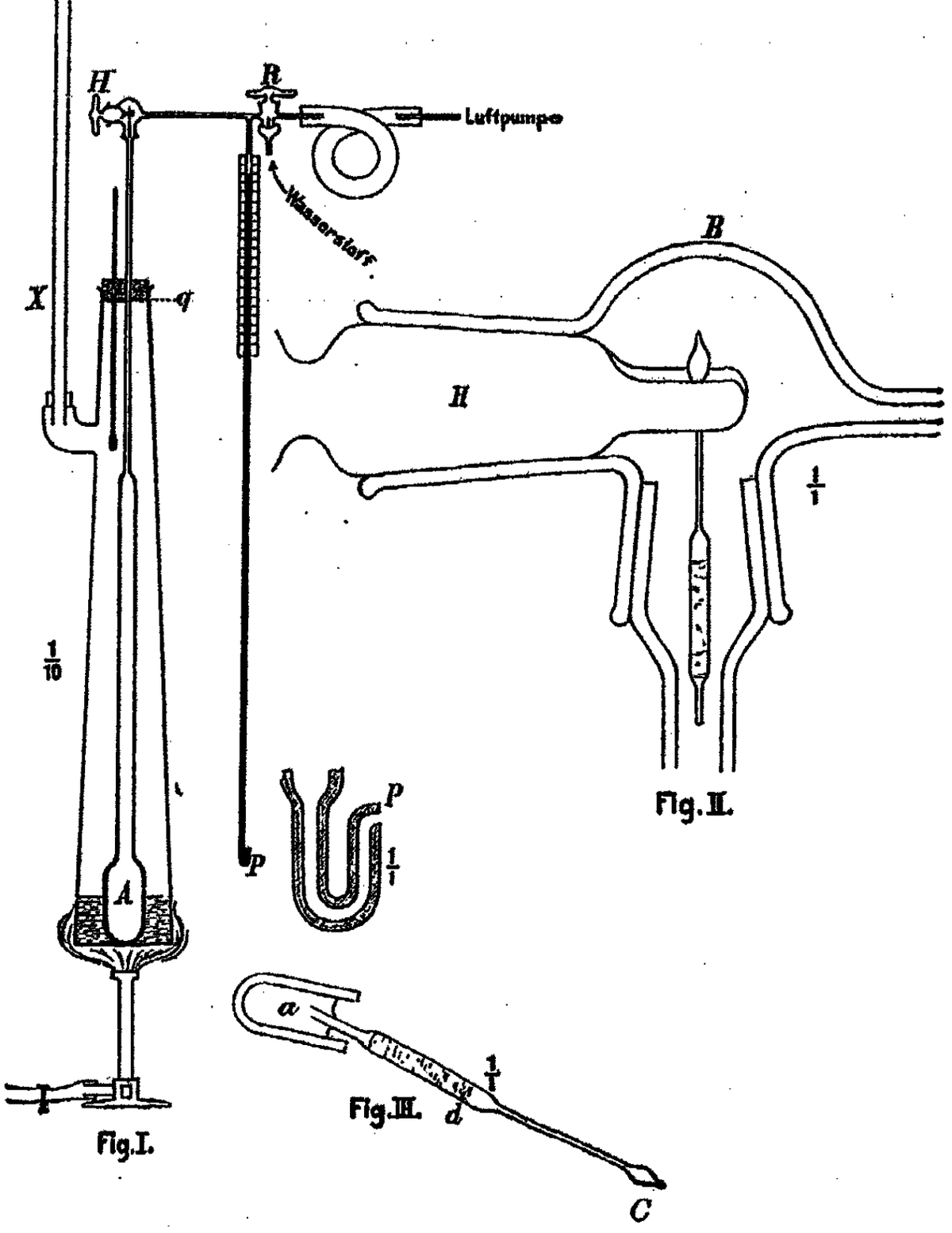


Fig. I. Fig. II. Fig. III.

Flüssigkeit zum Sieden bringt, lässt dann durch Drehung des Hahnes *R* Wasserstoff (getrocknet) eintreten (oder auch ein anderes indifferentes Gas), dreht den Hahn *R* wieder in seiner ursprünglichen Lage und pumpt wieder leer u. s. w. Man kann dieses beliebig oft wiederholen,

so dass nicht nur alle Luft, sondern auch jede Spur von Feuchtigkeit entfernt werden kann, ohne dass sich dabei Substanz verflüchtigen kann. Ist nun die Erhitzung [1]) des Bades so weit vorgeschritten, dass der Flüssigkeitsdampf im Rückflussrohr x etwa auf der Höhe des Korkes condensirt (was durch weitere Gaszufuhr leicht zu reguliren ist) so senkt man das Quecksilbergefäss, so dass die Manometeröffnung frei wird, und lässt dann vorsichtig noch so viel Wasserstoff einströmen, als erforderlich ist, um den gewünschten Druck in der Röhre zu erzeugen (etwa 30 — 80 mm, je nachdem die zu untersuchende Substanz höher oder niedriger siedet im Vergleich zu der Siedetemperatur des Bades). Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Manometerstand sich nicht ändert, als Beweis, dass der Apparat vollkommen schliesst, setzt man unter die Oeffnung P ein tarirtes Gläschen, liest das Manometer ab und dreht den Hahn H um, so dass das Substanzröhrchen zerbricht und dieses in dem weiteren Theil der Röhre A zu Boden fällt. Nach einigen Momenten hat die Vergasung stattgefunden und fliesst eine der Maximumspannung entsprechende Menge Quecksilber heraus. Fliesst, auch beim Anklopfen des Manometers, kein Quecksilber mehr aus, so liest man dessen Stand ab, entfernt das Gläschen, bringt das Quecksilbergefäss wieder in seine ursprüngliche Lage und lässt den Apparat sich mit Luft oder Wasserstoff anfüllen. Man erfährt nun die durch die Vergasung verursachte Druckzunahme direct aus der Differenz der beiden abgelesenen Barometerstände oder auch aus der Menge des ausgeflossenen Quecksilbers. Im letzteren Falle braucht man keine Correction für die Quecksilbertemperatur anzubringen.

Der obere weitere Theil des Manometers sei möglichst calibrisch und mit einer Millimeter-Skala versehen. Der Rauminhalt eines Millimeters kann leicht bestimmt werden, wenn man mittelst der Luftpumpe das Manometer sich mit Quecksilber anfüllen lässt und zwischen zwei möglichst entfernten Punkten der Skala das Quecksilber ausfliessen lässt und dieses wägt.

Zur Berechnung der Dampfdichte muss weiter auch der Inhalt der Röhre A bis zu dem Korke, sowie des oberhalb des Korkes sich befindenden Theils der Röhre A sammt Schliessstück B bis zu dem Anfange der Skala des Manometers bekannt sein. Diese Volumina lassen sich leicht bestimmen, wenn man in die Röhre A etwa 25 ccm Quecksilber eingiesst, das Schliessstück aufsetzt und während der Hahn R verschlossen ist, den Apparat umkehrt. Man öffnet R bis das Quecksilber bis zu der Marke q ausgeflossen ist, liest

---

[1]) Damit durch den aufsteigenden heissen Luftstrom der ausserhalb des Bades sich befindende Theil der Röhre nicht zu sehr erhitzt werde, wurde auf dem Korke ein genügend grosses Cartonblatt aufgelegt.

dann den Stand im Manometer ab und wägt die sich in den verschiedenen Theilen befindende Quecksilbermenge durch Ausfliessenlassen aus *R* und Wägen. Das Volum der Röhre *A* bis zu *q* kann beispielsweise bestimmt werden durch Anfüllen der Röhre *A* bis *q* mit Wasser, welches man mittelst einer langen engen Trichterröhre aus einer tarirten mit Wasser gefüllten Spritzflasche einfliessen lässt. Sei nun

V_T das Volum der Röhre *A* bis *q* (ca. 1/4 Liter) bei T^0,
v_t » » des Schliessstücks von *q* bis zu dem Nullpunkt der Manometerskala in Liter bei t^0,
w » » einer Skalenabtheilung des Manometers bei bei t^0 in Liter,
P das Gewicht der Substanz in g (ca. 0.2—0.3 Mgr. mol.),
p » » des ausgeflossenen Quecksilbers in g,
T Temperatur des Bades (Siedepunkt der Kochflüssigkeit),
t » von v (Temperatur der Umgebung),
h Manometerstand in mm beim Anfang des Versuches,
H » » » am Ende des Versuchs,

so ist

$$\text{Dampfdichte } (H = 1) = 422.4\,\frac{w}{p}\cdot\frac{P}{\frac{V_T}{273+T}+\frac{v^t+b\,m\,(H+h)\,w}{273+t}}$$

Folgende Bestimmungen wurden ausgeführt:

	Dampfdichte Gefunden	Berechnet
Safrol (Sdp. 232°) bei T = 194° (roh. Methylanilin)	81·5 80·5	81
Aethylcinnamat (Sdp. 271°) bei T = 194° (r. Met.)	86·6 87·7	88
Isosafrol (Sdp. ca. 240°) bei T = 194° (roh. Met.)	80·25	81
Naphtylamin (Sdp. 300°) bei T = 194° (roh. Met.)	72·6	71·5
Phenylpropionsäure (Sdp. 200°) T = 194° (r. M.)	75·3	75
Thymol (Sdp. 230°) T = 194° (roh. Methylanilin)	75·3	75
Anisol (Sdp. 156°) T = 194° (roh. Methylanilin)	55·4	54
Aethyleugenol (Sdp. 254°) T = 194° (roh. Met.)	96·6	96
o-Methylchavicol (Sdp. 255°) T = 194° (roh. Met.)	84·8	82
Aethylchavicol (Sdp. 233°) T = 194° (roh. Met.)	83	81
Chavicol (Sdp. 237°) bei T = 194° (roh. Met.)	65·8 66·1	67
» » » » T = 212° (Xylidin)	67·4	
» » » » T = 232° (Safrol)	66·4	

Wie ersichtlich, sind die Resultate sehr befriedigend. Selbstverständlich kann auch der Apparat bei gewöhnlichem Druck benutzt werden, indem man nach dem V. Meyer'schen Princip über die untere Oeffnung des Manometers in eine Wasserwanne ein Eudiometer stülpt und das Volum der verdrängten Luft misst.

Amsterdam, den 20. October 1889.

---

495. Ferd. Tiemann: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

[II. Mittheilung.]

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLVII; vorgetragen in der Sitzung vom 28. October vom Verfasser.)

Die Amidoxime besitzen sowohl saure als auch basische Eigenschaften; indessen wird der allgemeine Charakter dieser Verbindungen durch die chemische Natur der Atomcomplexe beeinflusst, welche im Molekül derselben mit der Gruppe $[C(:NOH)(.NH_2)]$ verbunden sind.

Schon in einer früheren Mittheilung[1]) habe ich hervorgehoben, dass die durch die vorhandene Oximidogruppe bedingten sauren Eigenschaften der Amidoxime in den complex zusammengesetzten, kohlenstoffreichen Repräsentanten dieser Körperklasse, z. B. den aliphatischen Amidoximen der höheren Kohlenstoffreihen, den Naphtenylamidoximen u. s. f., immer mehr zurücktreten.

Die von Gustav Müller[2]) untersuchten Carbonsäuren des Benzenylamidoxims zeigen in erster Linie saure Eigenschaften und basische so wenig, dass es bislang nicht gelungen ist, gut charakterisirte Salze derselben mit Säuren darzustellen.

Dahingegen erweisen sich die von M. Schöpf und Julius Weise geprüften Amidobenzenylamidoxime als starke Basen. Es ist bemerkenswerth, dass 1 Molekül des *m*-Amidobenzenylamidoxims 2 Moleküle Salzsäure zu binden vermag, während in dem krystallisirten Chlorhydrat des *p*-Amidobenzenylamidoxims nur 1 Molekül Salzsäure aufgefunden worden ist.

Gewisse Reactionen sind jedoch allen diesen Verbindungen gemeinsam; sie alle geben mit Fehling'scher Lösung den für die

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2392.

[2]) Diese Berichte XVIII, 2485, und XIX, 1491.

Amidoxime charakteristischen Kupferniederschlag und tauschen den Wasserstoff der Oximidogruppe mit grosser Leichtigkeit gegen den einwerthigen Rest einer organischen Säure, —COR, ein.

Um weiter zu prüfen, ob und in wie weit andere chemisch active, mit der Gruppe ($C{:}NOH.NH_2$) in den Amidoximen verbundene Atomcomplexe das allgemeine Verhalten dieser Verbindungen beeinflussen, habe ich zunächst das Studium zweier Amidoxime veranlasst, von denen das eine einen Chinolinrest, das andere einen einwerthigen Phenolrest enthält. Zum Vergleich mit letzterem sind auch zwei Amidoxime mit dem Anisolrest, $-C_6H_5OCH_3$, im Molekül untersucht worden.

Die nachstehend abgedruckten Mittheilungen der Herren J. Biedermann, Adolf Spilker und John A. Miller berichten über die Einzelnheiten der aus diesem Anlass angestellten Versuche. Die allgemeinen Ergebnisse derselben sind die folgenden:

Das *p*-Cyanchinolin, $C_9H_6N.p\text{-}CN$, geht unter der Einwirkung von Hydroxylamin fast ebenso leicht wie Benzonitril in das entsprechende Amidoxim über. Eine analoge Beobachtung hat neuerdings J. A. Bladin[1]) bei der Darstellung des Phenylmethyltriazenylamidoxims aus dem Phenylmethylcyantriazol gemacht, in welchem die Cyangruppe direct an einen Stickstoffkern gebunden ist.

In dem Chinolin-*p*-methenylamidoxim, $C_9H_6N.C(:NOH)(.NH_2)$, ist die Gruppe $C(:NOH)(.NH_2)$ entschieden die reactionsfähigste und wird unter gleichen Bedingungen genau ebenso wie bei anderen Amidoximen umgewandelt. Das salzsaure Salz des Chinolin-*p*-methenylamidoxims ist leicht krystallisirt zu gewinnen und enthält nur 1 Molekül Chlorwasserstoff. Das Acetylderivat des Chinolin-*p*-methenylamidoxims $C_9H_6N.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$ geht mit grösster Leichtigkeit in das entsprechende Azoxim $C_9H_6N.C\begin{matrix}=NO\\ \diagdown\diagup\\ N=\end{matrix}C.CH_3$ über, welches im Allgemeinen wie unverändertes Chinolin reagirt. Der Chinolin-*p*-methenylamidoximkohlensäureäthyläther $C_9H_6N.C(:NOCO_2C_2H_5).(.NH_2)$ liefert bei der Abspaltung von Kohlensäure Chinolin-*p*-methenylimidoximcarbonyl $C_9H_6N.C\begin{matrix}=N.O\\ \diagdown\diagup\\ NH\end{matrix}CO$, welches trotz des darin vorhandenen Chinolinrestes ebenso saure Eigenschaften wie die analog zusammengesetzten Abkömmlinge anderer Amidoxime zeigt.

Das einen Phenolrest enthaltende Salicenylamidoxim $H\overset{2}{O}.C_6H_4.\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$ lässt sich sowohl aus dem Salicylthioamid als auch aus dem Salicylonitril darstellen und ist auf dem zuerst erwähnten

[1]) Diese Berichte XIX, 2602, und XX, 1749.

Wege am leichtesten zugänglich. Auch in dieser Verbindung, welche die allgemeinen Reactionen der Amidoxime in sehr ausgesprochener Weise zeigt, wird die Gruppe $.C(:NOH)(.NH_2)$ von den verschiedensten Agentien zuerst angegriffen. Die Substanz giebt trotz des vorhandenen Phenolhydroxyls ein gut krystallisirtes Chlorhydrat, und ein Natriumsalz, welches nach den damit vorgenommenen Umsetzungen nach der Formel $H\overset{2}{O}.C_6H_4\overset{1}{C}(:NONa)(.NH_2)$ zusammengesetzt anzunehmen ist. Das Salicenylamidoxim ist so beständig, dass es beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 150° nicht alsbald zersetzt, sondern in ein Monosulfonsäurederivat: $HO_3S(H\overset{2}{O}).C_6H_4\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$ übergeführt wird.

Bei der Einwirkung von Säurechloriden und Alkyljodiden wird zuerst der Wasserstoff der Oximidogruppe und erst später der Wasserstoff des Phenolhydroxyls ersetzt.

Es ist bemerkenswerth, dass das Benzoylderivat des Salicenylamidoxims, $H\overset{2}{O}.C_6H_4\overset{1}{C}(:NOCOC_6H_5)(.NH_2)$ nur schwierig in das entsprechende Azoxim $H\overset{2}{O}.C_6H_4\overset{1}{C}\!\!<\!\!\overset{NO}{\underset{N}{\diagdown\diagup}}\!\!C.C_6H_5$ umzuwandeln ist; es macht sich dabei deutlich der diese Reaction verlangsamende Einfluss des vorhandenen Phenolhydroxyls und zwar mehr als bei der Ueberführung des Acetylsalicenylamidoxims $H\overset{2}{O}.C_6H_4\overset{1}{C}(:NOCOCH_3)(.NH_2)$ in Salicenylazoximäthenyl $H\overset{2}{O}.C_6H_4C\!\!<\!\!\overset{NO}{\underset{N}{\diagdown\diagup}}\!\!C.CH_3$ bemerkbar. In den erwähnten Azoximen tritt die Phenolnatur dieser Verbindungen wieder klar zu Tage; sie geben z. B. mit Eisenchlorid wie die Salicylsäure eine intensiv blauviolette Farbenreaction. Dieselbe ist bei einiger Uebung von der Farbenreaction deutlich zu unterscheiden, welche in Verbindungen von der Formel $(RO)C_6H_4C(:NOH)(.NH_2)$ mit Eisenchlorid hervorgerufen und durch die darin vorhandene Oximidogruppe bedingt wird.

Das *o*- und *p*-methoxylirte Benzenylamidoxim [Methylsalicenylamidoxim $(CH_3\overset{3}{O})C_6H_4\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$ und Anisenylamidoxim $(CH_3\overset{4}{O})C_6H_4.\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$] verhalten sich dagegen genau wie das Benzenylamidoxim, wie das bei der Indifferenz der Methoxylgruppe nicht anders zu erwarten war.

Der *o*-Cyanbenzoësaureäthyläther $(C_2H_5O_2\overset{1}{C})C_6H_4.\overset{2}{C}N$ wird durch Hydroxylamin zunächst in Benzenylamidoxim-*o*-carbonsäureäthyläther $(C_2H_5O_2\overset{3}{C})C_6H_4.\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$ umgewandelt.

Diese Verbindung ist indessen nicht zu isoliren, sondern wird, wie Gustav Müller [1]) gezeigt hat, unter Alkoholabspaltung sofort in Phtalimidoxim $C_6H_4\begin{cases}C(=NOH)\\ CO\end{cases}NH$ übergeführt. Demgegenüber verdient hervorgehoben zu werden, dass es bislang nicht gelungen ist, das Phenolhydroxyl des Salicenylamidoxims in Wechselwirkung mit der in der Orthobeziehung dazu stehenden Gruppe $.C(:NOH)(.NH_2)$ zu versetzen.

Victor Meyer [2]) hat vor einiger Zeit die Frage aufgeworfen, ob das von mir beschriebene [3]), von A. Spilker und John A. Miller auf verschiedenen Wegen dargestellte, bei 98° schmelzende Salicylonitril thatsächlich Salicylonitril oder nach der Formel $C_6H_4\begin{cases}C=NH\\ O\end{cases}$ zusammengesetzt sei.

Diese Frage ist durch die Umwandlung des Salicylonitrils in Salicenylamidoxim zu Gunsten der ersten Auffassung entschieden worden.

---

496. J. Biedermann: Ueber Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Abkömmlinge desselben.

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLVIII; vorgetragen in der Sitzung vom 28. October von Hrn. Tiemann.]

Die folgenden Versuche sind angestellt, um zu ermitteln, ob die allgemeine Reaction, welche bei der Wechselwirkung zwischen Hydroxylamin und Nitrilen eintritt, sich auch auf ein Cyanchinolin ausdehnen lässt, und ob und in wie weit ein Amidoxim der Chinolinreihe sich den bekannten Amidoximen analog verhält.

Bislang sind nur Cyanchinoline bekannt, welche die Cyangruppe im Benzolkern enthalten; ich habe zunächst die Einwirkung des Hydroxylamins auf *p*-Cyanchinolin studirt. Dasselbe wurde nach der

---

[1]) Diese Berichte XIX, 1498.
[2]) Diese Berichte XX, 3289.
[3]) Diese Berichte XX, 3082.

von O. Fischer und C. A. Willmack[1]) gegebenen Vorschrift durch Destillation des Kaliumsalzes der *p*-Chinolinsulfonsäure mit dem halben Gewicht Cyankalium erhalten. Um das Cyanchinolin frei von fremdartigen Beimengungen zu erhalten, wurde es mehrmals aus der Lösung in Benzol mit Ligroïn gefällt und schliesslich bei sehr vorsichtigem Erhitzen der Sublimation unterworfen. Es sublimirt in farblosen Nadeln, welche bei 135° C. schmelzen. Der Schmelzpunkt liegt also etwas höher als O. Fischer und C. A. Willmack (loc. cit.) angeben (131°).

Chinolin-*p*-methenylamidoxim, $C_9H_6Np.C(:NOH)(.NH_2)$.

p-Cyanchinolin wurde mit äquivalenten Mengen von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat in wässerig-alkoholischer Lösung in Verschlussflaschen bei schliesslich bis zum Siedepunkt des Wassers gesteigerter Temperatur erhitzt. Das Reactionsproduct wurde alsdann auf dem Wasserbade von Alkohol befreit, der Rückstand mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die freie Base durch Neutralisation der Lösung mit Natriumcarbonat gefällt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol wurde sie in wenig gelb gefärbten, glänzenden, bei 105° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	64.17	64.08	—
H_9	9	4.81	5.01	—
N_3	42	22.46	—	22.98
O	16	5.56	—	—
	187	100.00		

Das Chinolin-*p*-methenylamidoxim ist in Alkohol und Aether leicht löslich, löst sich etwas schwerer in Benzol, Chloroform und heissem Wasser und ist fast unlöslich in Ligroïn. Von Säuren wird es leicht, schwerer von Alkalien aufgenommen und durch genaues Neutralisiren dieser Lösungen unverändert wieder abgeschieden. Mit Fehling'scher Lösung giebt die Verbindung den für die Amidoxime charakteristischen graugrünen Kupferniederschlag, ohne dass eine Abscheidung von Kupferoxydul erfolgt. Die Auflösung des Chinolin-*p*-methenylamidoxims wird durch Eisenchlorid tief roth gefärbt. Silbernitrat ruft in der wässerigen Lösung des Amidoxims eine weisse, krystallinische Fällung hervor, welche sich nach einiger Zeit schwärzt und bei geringem Erwärmen einen prachtvollen Silberspiegel absetzt.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 440.

Chinolin-*p*-methenylamidoximchlorhydrat, $C_9H_6N\,p\,.\,C(:NOH)(.NH_2),HCl$.

Zur weiteren Charakterisirung des Chinolin-*p*-methenylamidoxims wurde das salzsaure Salz dargestellt.

Zu diesem Behufe dampft man die salzsaure Lösung des Chinolin-*p*-methenylamidoxims auf dem Wasserbade zur Trockene und nimmt den Rückstand mit absolutem Alkohol auf. Absoluter Aether scheidet das Chlorhydrat in weissen, concentrisch gruppirten Nadeln aus. Dieselben sind in Aether, Benzol, Ligroïn und Chloroform unlöslich, leicht löslich in Wasser und Alkohol.

Die Analyse der so dargestellten Verbindung stimmt auf die Formel $C_9H_6N\,.\,C(:NOH)(.NH_2),HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	15.88	15.80 pCt.

Die wässerige Lösung des salzsauren Salzes scheidet bei genügender Concentration auf Zusatz von Platinchlorid ein in schön ausgebildeten Prismen krystallisirendes Doppelsalz ab. Dasselbe, bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet, lieferte bei der Analyse folgende Werthe:

Ber. für $(C_{10}H_9N_3O\,.\,HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.15	25.07 pCt.

Chinolin-*p*-methenylamidoximäthyläther, $C_9H_6N\,.\,p\,.\,C(:NOC_2H_5)(.NH_2$.

Der Aethyläther des Chinolin-*p*-methenylamidoxims wird leicht erhalten, wenn man die alkoholische Lösung von Chinolin-*p*-methenylamidoxim mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl etwa 3 Stunden lang am Rückflusskühler auf dem Wasserbade digerirt. Nach Beendigung der Reaction filtrirt man vom ausgeschiedenen Jodnatrium, verjagt den Alkohol, fügt Alkalilauge zur Auflösung des unverändert gebliebenen Amidoxims hinzu und schüttelt mit Aether aus. Derselbe hinterlässt nach dem Verdunsten das gebildete Aethylderivat in nahezu reinem Zustande. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird die Verbindung in weissen, bei 85° schmelzenden, feinen Nadeln erhalten. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, ebenso in heissem Wasser, dagegen fast unlöslich in kaltem Wasser.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{12}	144	66.97	66.76	—
H_{13}	13	6.04	6.59	—
N_3	42	19.54	—	19.65
O	16	7.45	—	—
	215	100.00		

Chinolin-*p*-methenylamidoximkohlensäureäthyläther, $C_9H_6N.p.C(:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2)$.

Sehr leicht wirkt auf das Chinolin-*p*-methenylamidoxim Chlorkohlensäureäthyläther ein, indem dabei eine Verbindung entsteht, welche an Stelle des Wasserstoffatoms in der Oximidgruppe den Rest $CO.OC_2H_5$ enthält.

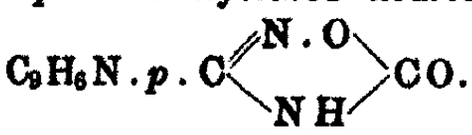
Zur Gewinnung dieses Aethers wird zweckmässig in folgender Weise verfahren: Man lässt zu einer Auflösung von zwei Molekülen Chinolin-*p*-methenylamidoxim in Chloroform tropfenweise und unter beständigem Umschütteln ein Molekül Chlorkohlensäureäthyläther fliessen. Man filtrirt dann von dem abgeschiedenen salzsauren Amidoxim ab und dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein. Durch wiederholtes Aufnehmen des Rückstandes in Benzol und Fällen mit Ligroïn erhält man den Aether zunächst als weisse Masse. Dieselbe, aus kochendem Alkohol umkrystallisirt, stellt farblose Nadeln dar, welche bei 97° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{13}	156	60.23	59.95	—
H_{13}	13	5.02	5.31	—
N_3	42	16.22	—	16.47
O_3	48	18.53	—	—
	259	100.00		

Der Chinolin-*p*-methenylamidoximkohlensäureäthyläther ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löslich, dagegen fast unlöslich in kaltem Wasser und in Ligroïn. Von Säuren wird derselbe leicht aufgenommen, während Alkalien in der Kälte darauf nicht einwirken.

Chinolin-*p*-methenylimidoximcarbonyl,



Wenn man dagegen den Chinolin-*p*-methenylamidoximkohlensäureäthyläther mit Alkalilauge kocht, so spaltet er sich in Aethylalkohol, Chinolin-*p*-methenylamidoxim und die in der Ueberschrift genannte Verbindung, welche sich neben Alkohol und salzsaurem Amidoxim auch direct erhalten lässt, wenn man das Amidoxim mit überschüssigem Chlorkohlensäureäthyläther bis zur völligen Lösung digerirt. Man dampft die Lösung zur Trockne, zieht den Rückstand mit Natronlauge aus und fällt die gebildete neue Verbindung mit Essigsäure. Will man ein analysenreines Product erhalten, so muss das wiederholt gegeschehen. Schliesslich wird der Körper aus kochendem Benzol

umkrystallisirt. Er bildet weisse, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 155°. Das Chinolin-*p*-methenylimidoximcarbonyl ist in kaltem Wasser fast unlöslich, kochendes Wasser nimmt ebenfalls wenig von der Substanz auf; Alkohol, Aether, Chloroform und heisses Benzol lösen sie dagegen. Die Verbindung besitzt saure Eigenschaften, löst sich dem entsprechend leicht in Ammoniak, etwas schwerer in Kali- und Natronlauge und wird durch Säuren unverändert ausgefällt. Da das Wasserstoffatom der Imidgruppe leicht durch Metalle ersetzbar ist, so erzeugt in der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes Kupfervitriollösung einen grünen Niederschlag; Bleiacetat- und Silbernitratlösung verursachen weisse, krystallinische Fällungen.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{11}	132	61.97		61.97	—
H_7	7	3.28		3.57	—
N_3	42	19.72		—	20.14
O_2	32	15.03		—	—
	213	100.00			

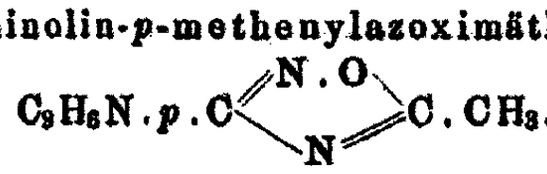
Acetylchinolin-*p*-methenylamidoxim, $C_9H_6N.p.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$.

Zu dieser Verbindung gelangt man, wenn man auf 1 Mol. Chinolin-*p*-methenylamidoxim 1 Mol. Acetylchlorid unter Vermeidung erheblicher Temperatursteigerung einwirken lässt. Vortheilhaft ist es, zunächst beide Componenten in absolutem Aether zu lösen und die Lösungen vorsichtig zu mischen, indem man das Acetylchlorid zum Amidoxim fügt. Das Reactionsgemisch bleibt einige Zeit sich selbst überlassen, worauf man den Aether verjagt und den krystallisirten Rückstand mit Wasser behandelt, bis das Filtrat mit Silberlösung nur noch eine schwache Opalisirung zeigt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird die Substanz in bei 115° schmelzenden, feinen Nadeln erhalten. Dieselben sind in kaltem Wasser fast unlöslich, schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_{12}	144	62.88		62.66	—
H_{11}	11	4.80		5.03	—
N_3	42	18.34		—	18.80
O_2	32	13.98		—	—
	229	100.00			

Chinolin-*p*-methenylazoximäthenyl,



Das Acetylchinolin-*p*-methenylamidoxim ist in Alkalien in der Kälte unlöslich, ein Zeichen, dass der Wasserstoff der Oximidgruppe durch die Acetylgruppe ersetzt ist. Wird jedoch die Substanz mit Alkalien oder Wasser einige Zeit digerirt, oder mit wasserentziehenden Agentien behandelt, so spaltet sie 1 Mol. Wasser ab und geht in das entsprechende Azoxim über. Dieses wird direct erhalten, wenn man das Chinolin-*p*-methenylamidoxim in Essigsäureanhydrid heiss löst. Beim Erkalten scheidet sich das Azoxim in weissen Flocken ab. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol bildet es feine, seidenglänzende Nadeln, welche bei 175° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich, fast unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt das Chinolin-*p*-methenylazoximäthenyl eine charakterische blauviolette Färbung. Quecksilberchlorid, Goldchlorid rufen in der salzsauren Lösung sofort Niederschläge hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{12}	144	68.24	68.11	—
H_9	9	4.26	4.35	—
N_3	42	19.91	—	19.90
O	16	7.59	—	—
	211	100.00		

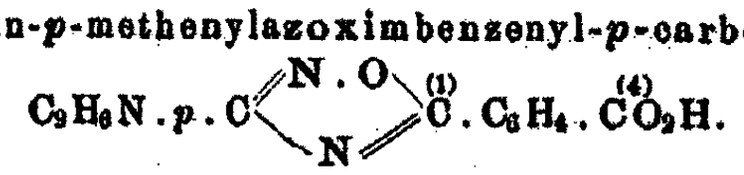
Chinolin-*p*-methenyluramidoxim,
$C_9H_6N.p.C(:NOH)(NH.CO.NH_2)$.

Mischt man in concentrirter wässeriger Lösung äquimolekulare Mengen von salzsaurem Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Kaliumcyanat, so scheidet sich sofort ein weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus kochendem Wasser wird die Verbindung in feinen, weissen Nädelchen erhalten, welche bei 164.5° unter Zersetzung schmelzen. In kaltem Wasser sind dieselben schwer löslich, leichter in heissem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Ligroïn. Das chemische Verhalten des Chinolin-*p*-methenyluramidoxims ist ein ziemlich indifferentes. Von Säuren wird es nur schwierig, etwas leichter von Alkalien aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	57.39	57.29	—
H_{10}	10	4.34	4.44	—
N_4	56	24.35	—	24.57
O_2	32	13.92	—	—
	230	100.00		

Chinolin-*p*-methenylazoximbenzenyl-*p*-carbonsäure,



Diese Verbindung bildet sich, wenn man äquimolekulare Mengen von Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Phtalsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen zusammen schmilzt.

Die Reaction ist vollendet, sobald die Masse ruhig fliesst. Man lässt erkalten, laugt die Schmelze mit verdünnter Natronlauge aus, filtrirt von dem Ungelösten ab und übersättigt die alkalische Flüssigkeit mit Salzsäure. Es fällt ein voluminöser, weisser Niederschlag. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol wird die neue Verbindung in weissen, bei 203° schmelzenden Nadeln erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{18}	216	68.13	68.04	—
H_{11}	11	3.48	4.00	—
N_3	42	13.24	—	13.56
O_3	48	15.15	—	—
	317	100.00		

Die Chinolin-*p*-methenylazoximbenzenyl-*p*-carbonsäure ist in Alkohol, Aether und Chloroform löslich, schwer löslich in Benzol und Wasser, fast unlöslich in Ligroïn.

Das bei dem Schmelzen von Chinolin-*p*-methenylamidoxim und Phtalsäureanhydrid sich bildende, in Alkalilauge unlösliche Product habe ich aus Mangel an Material noch nicht näher untersuchen können.

497. Adolf Spilker: Ueber neue stickstoffhaltige Abkömmlinge der Salicylsäure [1]).

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLIX; vorgetragen in der Sitzung vom 28. October von Hrn. Tiemann,)

Um zu einer Verbindung zu gelangen, die zur Salicylsäure in demselben Verhältniss steht wie das Benzenylamidoxim zur Benzoësäure, versuchte ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. Tiemann zunächst das Thioamid der Salicylsäure, und um dieses zu erhalten, das Salicylamid darzustellen.

[1]) Auszug aus der der philosophischen Facultät der Universität Erlangen im Winter-Semester 1887/88 unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

Letzteres wurde wenige Jahre nach der Entdeckung der Salicylsäure fast gleichzeitig von Cahours [1]) und Procter [2]) durch Einwirkung von Ammoniak auf das ätherische Oel von Gaultheria procumbens erhalten, von Cahours als das Amid der Salicylsäure erkannt und als Salicylamid bezeichnet. Auch Limpricht [3]) beschäftigte sich später mit der Untersuchung desselben.

Alle drei Forscher stellten dieses Amid aus natürlichem Gaultheriaöl, dem fast reinen Methyläther der Salicylsäure, und wässerigem oder alkoholischem Ammoniak dar; nur Cahours [4]) giebt an, dass er dieselbe Verbindung auch durch Erhitzen des Ammoniumsalicylats erhalten habe, ohne nähere Angaben über die Art der Darstellung zu machen, während Gerhardt [5]) etwa ein Jahr früher auf diesem Wege nur anderweitige Zersetzungsproducte: Phenol, Ammoniak und Ammoniumcarbonat erhalten hatte.

Ich kann die Angaben Gerhardt's bestätigen. Bei mehrfachen Versuchen gelang es mir nicht, aus Ammoniumsalicylat das Amid zu erhalten, sondern nur die oben angeführten Zersetzungsproducte. Leicht dagegen und in quantitativen Ausbeuten gelangte ich zu dem Körper auf dem zuerst angegebenen Wege und zwar verwendete ich sowohl natürliches Gaultheriaöl, als auch künstliches von verschiedenen Firmen bezogenes, sowie endlich auch selbstbereiteten Salicylsäureäthyläther. Bei gewöhnlicher Temperatur geht die Umsetzung selbst bei Anwendung von vollkommen gesättigtem, wässerigem oder alkoholischem Ammoniak nur sehr langsam vor sich, bei 100° jedoch ist die Reaction in wenigen Stunden beendigt.

Die besten Resultate erzielte ich durch Erhitzen des Aethers mit der drei bis vierfachen Menge gesättigten, wässerigen Ammoniaks im geschlossenen Rohre auf 100°. Der Inhalt der Rohre wurde durch Abdampfen auf dem Dampfbade bis zur Trockne vom überschüssigen Ammoniak befreit und aus Wasser umkrystallisirt.

Ausserordentlich verschieden sind die Angaben über den Schmelzpunkt des Salicylamids.

Cahours [6]) bemerkt, er habe Nadeln erhalten, welche unter 100° schmelzen und destillirbar seien; während Procter [7]) gleichzeitig 118° als Schmelzpunkt nennt. Nach Limpricht [8]) liegt derselbe bei 132°,

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 1843, 48, 64.
[2]) Journ. Pharm. Chim. 3, sér. T. 13, 78.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 1856, 98, 257.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 1844, 52, 337.
[5]) Ann. Chem. Pharm. 1843, 45, 24.
[6]) Ann. Chem. Pharm. 1843, 48, 64.
[7]) Ann. Chem. Pharm. 1843, 48, 66.
[8]) Ann. Chem. Pharm. 1856, 98, 257.

nach Grimaux[1]) bei 142° und nach Schulrud[2]) sogar bei 167°.

Da ich das Salicylamid als Ausgangsmaterial für meine Untersuchung gebrauchte, suchte ich den Schmelzpunkt genau festzustellen. Ein aus völlig reinem, selbstbereitetem Salicylsäureäthyläther dargestelltes Präparat gab nach zweimaligem Krystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 135°, nach viermaliger Krystallisation 137°, nach sechsmaliger 137.8°. Das Präparat war jetzt völlig weiss und bestand aus fingerlangen, schmalen Blättchen.

Durch vorsichtige Sublimation, welche bereits in der Nähe des Schmelzpunktes erfolgt, erhielt ich schneeweisse, seidenglänzende, zarte Krystalle, die bei 138 und 138.2°, nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei 138°, aus Benzol bei 138.1°, aus verdünntem Alkohol bei 138° schmolzen. Der Schmelzpunkt des völlig reinen Salicylamids liegt demnach bei 138°. Bestimmt wurde derselbe mit einem Normalthermometer von Dr. J. Geisler Nachfolger in Bonn in einem Apparat, in welchem das ganze Thermometer auf die betreffende Temperatur erhitzt war.

Die Reinheit der von mir gewonnenen Verbindung wurde durch die nachstehende Elementaranalyse controlirt:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_6	84	61.31	61.32	—
H_7	7	5.11	5.21	—
N	14	10.22	—	10.39
O_2	32	22.36	—	—
	137	100.00		

Die übrigen Eigenschaften meines Präparates stimmten vollkommen mit den früheren Angaben der obengenannten Autoren überein, so die Löslichkeit in den verschiedenen Lösungsmitteln, sein Verhalten zu Alkalien u. s. w.; nur sei noch erwähnt, dass es sich aus der Benzollösung sehr leicht und in schönen Krystallen durch Ligroïn fällen lässt. Mit Brom giebt es ein schön krystallisirendes Substitutionsproduct. wie schon Reinecke[3]) beobachtete, ohne dasselbe näher zu untersuchen. Ich habe den Körper weiter charakterisirt.

Dibromsalicylamid, $C_6H_2Br_2(\overset{1}{C}ONH_2)(\overset{2}{O}H)$.

wird durch Vermischen einer concentrirten, warmen, wässerigen Lösung des Salicylamids mit überschüssigem Bromwasser gewonnen, wobei

[1]) Bull. soc. chim. 1870, XIII, 25.
[2]) Journ. f. prakt. Chem. 1880, N. F. 22, 289.
[3]) Zeitschr. f. Chem. 1866, N. F. 2, 367.

das erstere fast quantitativ als Dibromsalicylamid gefällt wird. Aus verdünntem Alkohol einigemale umkrystallisirt, bildet das Bromderivat weisse, seidenglänzende Nadeln, welche unter Zersetzung bei 183° schmelzen, sich leicht in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Benzol und Chloroform lösen. Die Lösung in verdünntem Alkohol wird durch Eisenchlorid röthlich-violett gefärbt. In Alkalien löst es sich leicht und wird aus diesen Lösungen durch Säuren gefällt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_7	84	28.49	28.90	—	—
H_5	5	1.70	1.87	—	—
N	14	4.84	—	4.83	—
Br_2	160	54.23	—	—	54.04
O	32	10.84	—	—	—
	295	100.00			

Salicylthioamid, $C_6H_4(\overset{1}{C}S.NH_2)(\overset{2}{O}H)$.

14 Gewichtstheile Salicylamid wurden mit 12 Theilen Phosphorpentasulfid höchst fein gepulvert und innig gemischt in einer Porzellanschale unter stetem Rühren auf freiem Feuer geschmolzen, bis die unter Aufschäumen erfolgende Reaction beendigt war. Die erkaltete, spröde, rothbraune Schmelze wurde in möglichst wenig siedendem Alkohol gelöst und die filtrirte Lösung mit etwa der zwanzigfachen Menge siedenden Wassers verdünnt. Nach kurzer Zeit filtrirt man die heisse Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen gelbrothen Körper ab und lässt erkalten, wobei das Salicylthioamid zum Theil auskrystallisirt. Weitere Mengen davon gewinnt man durch Abdampfen der Lösung.

Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser und stark verdünntem Alkohol erhält man die Verbindung in reinem Zustande als fast weisse, verästelte Nadeln, die bei 117—118° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, heissem Wasser und Kalilauge. Aus alkalischer Lösung wird das Salicylthioamid durch Säuren gefällt. In wässeriger und alkalischer Lösung längere Zeit gekocht, wird es langsam in das Salicylamid zurückverwandelt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch		
C_7	84	54.90	54.75	—	—
H_7	7	4.38	4.74	—	—
N	14	9.15	—	9.37	—
S	32	20.92	—	—	20.65
O	16	10.45	—	—	—
	153	100.00			

Mit Eisenchlorid giebt die Verbindung in verdünnter wässeriger Lösung in der Kälte dieselbe Färbung wie das Salicylamid, beim Erhitzen trübt sich die Flüssigkeit, der entstehende Niederschlag wird braun und endlich schwarz. Mit Bleiacetat entsteht in der Kälte keine Fällung, beim Erwärmen dagegen scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus, welcher sich als Spiegel an den Wandungen des Gefässes absetzt.

Mit Kupfersulfat entsteht in der Kälte ein grünlicher Niederschlag, der sich in der Kälte langsam, beim Erwärmen schnell schwärzt. Mit Silbernitratlösung entsteht sofort ein schwarzer Niederschlag.

In dem rothen Körper, der sich beim Eingiessen der alkoholischen Lösung der Schmelze in Wasser ausscheidet, ist ausser mehreren anderen eine Verbindung enthalten, welche aus heissem Alkohol in mikroskopisch kleinen, dunkelrothen Krystallen sich ausscheidet und deren Analysen annähernd auf die Formel $C_6H_4(SH)(CSNH_2)$ stimmten. Dieselbe wurde bislang nicht weiter untersucht.

Salicylsäurenitril, $C_6H_4(O\overset{2}{H})(C\overset{1}{N})$.

Erhitzt man die bei der Darstellung des Thioamides erhaltene Schmelze etwas höher, als zur Vollendung der Reaction erforderlich ist, so wird Schwefelwasserstoff in grosser Menge entwickelt, wobei das Nitril der Salicylsäure nach folgender Gleichung entsteht: $C_6H_5(OH)(CSNH_2) = H_2S + C_6H_5(OH)(CN)$. Führt man das Erhitzen in einer Retorte in luftverdünntem Raume aus, so destillirt das Nitril über, doch sind die Ausbeuten dabei nur gering. Bessere Resultate erhält man, wenn man das reine Thioamid in einem Kolben, wie man ihn zur fractionirten Destillation verwendet, unter Auspumpen mit einer gut ziehenden Wasserstrahlluftpumpe erhitzt.

Unter lebhaftem Aufschäumen entweicht Schwefelwasserstoff und bei weiterem Erhitzen geht dann das Nitril über. Man unterwirft es zweimal der fractionirten Destillation im luftverdünnten Raume und reinigt die bei einem Druck von 180 mm bei 195° übergehende Verbindung durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn, welche Operation mehrmals zu wiederholen ist. Man erhält auf diese Weise weisse Nadeln, welche bei 98° schmelzen. Sie zeigten sich vollständig identisch mit dem Nitril, welches im hiesigen Laboratorium zu gleicher Zeit durch John A. Miller aus dem Salicylaldoxim dargestellt und näher untersucht worden ist.

In Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform ist das Salicylonitril leicht löslich, in kaltem Wasser schwerer; beim Erhitzen mit Wasser schmilzt es und löst sich dann in grösserer Menge, krystallisirt beim Erkalten jedoch nur wenig und schlecht aus. Auch aus Alkohol lässt es sich nicht gut umkrystallisiren, ebensowenig scheidet

es sich aus einer concentrirten alkoholischen Lösung durch Zusatz von Wasser aus. Wohl aber lassen sich aus einer wässerigen Lösung durch Auflösen von Kochsalz in derselben Krystalle des Nitrils erhalten. Ebenso ist es der wässerigen Lösung durch Ausschütteln mit Benzol oder Aether leicht zu entziehen. Mit Eisenchlorid zeigt es in wässeriger Lösung eine intensiv violette Färbung. Mit Bromwasser giebt es einen krystallinischen, weissen Niederschlag. Bei gewöhnlichem Druck ist es nur unter theilweiser Zersetzung destillirbar.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_7	84	70.59	70.38	—	70.98	—
H_5	5	4.20	4.44	—	4.49	—
N	14	11.76	—	11.60	—	11.54
O	16	13.45	—	—	—	—
	119	100.00				

Schon Grimaux [1]), welcher den von Limpricht [2]) dargestellten und als Salicylaminsäure bezeichneten Körper für ein Polynitril der Salicylsäure erklärt, glaubte das normale Nitril der Salicylsäure durch Destillation von Salicylamid mit Phosphorpentoxyd dargestellt zu haben. Er sagt, dass das durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigte Product unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol sei, bei 195° schmelze und sich durch Kochen mit Alkalilauge in Salicylsäure verwandele, dass er die Verbindung jedoch nicht so rein erhalten habe, um ihre Zusammensetzung mit Sicherheit feststellen zu können.

Da die Eigenschaften, besonders der Schmelzpunkt dieses Körpers, nicht im Einklang mit meinen Beobachtungen standen, wiederholte ich die Grimaux'schen Versuche.

Beim Erhitzen von gleichen Theilen Salicylamid und Phosphorpentoxyd in einer Retorte erhielt ich ein im Retortenhals krystallinisch erstarrendes Destillat, dessen Menge sich auch hier bedeutend vermehrte, wenn die Destillation im luftverdünnten Raume vorgenommen wurde. Nach dem Auflösen des Destillats in Alkohol und Fällen mit Wasser scheidet sich der von Grimaux beschriebene Körper aus, doch beträgt derselbe nur einen sehr geringen Bruchtheil des Destillats. Die Hauptmenge desselben bleibt in Lösung, was Grimaux allem Anschein nach übersehen hat. Nimmt man dagegen das Destillat in warmem Benzol auf, so bleibt der oben beschriebene, bei 195° schmelzende Körper zurück, und aus der Benzollösung scheidet sich auf Zusatz von Ligroïn eine Verbindung aus, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Benzol und Fällen mit Ligroïn bei 98° schmilzt

[1]) Bull. soc. chim. 1870, XIII, 26.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 1856, 98' 257.

und sich in ihrem Verhalten gegen Lösungsmittel und Reagentien als identisch mit dem oben beschriebenen, aus dem Thioamid dargestellten Salicylonitril erwiesen hat. Die mitgetheilten Analysen III und IV beziehen sich auf das so dargestellte Salicylsäurenitril.

Es ging durch viertelstündiges Kochen mit concentrirter Kalilauge in Salicylsäure über, welche, durch Salzsäure ausgeschieden und aus Wasser umkrystallisirt, bei 155° schmolz und mit Eisenchlorid die bekannte Reaction gab.

Die auf beiden Wegen erhaltenen Nitrile führte ich zur weiteren Identificirung in das entsprechende Amidoxim über, das sich aus beiden mit Leichtigkeit und quantitativen Ausbeuten erhalten lässt, wenn man ein Gemisch von 10 Theilen Nitril, gelöst in 300 Theilen Weingeist, mit 5 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 10 Theilen krystallisirter Soda, die beiden letzteren in wenig Wasser gelöst, in gut verschlossenen Selterwasserflaschen 4—5 Stunden auf etwa 90° erhitzt. Den Inhalt der Flaschen säuert man mit Salzsäure an, vertreibt den Alkohol auf dem Dampfbade und fällt das Amidoxim aus dem filtrirten Rückstande durch Soda.

Das erhaltene Amidoxim zeigte sich vollkommen identisch mit dem von mir aus dem Salicylthioamid dargestellten und weiter unten beschriebenen Salicenylamidoxim. Es ist mithin nicht mehr daran zu zweifeln, dass der bei 98° schmelzende Körper normales Salicylsäurenitril ist. Von dem bei 195° schmelzenden Körper habe ich bei der Analyse ebenso wenig wie Grimaux genau auf das Salicylsäurenitril stimmende Zahlen erhalten.

In neuerer Zeit hat Ahrens [1]) die Bildung des Grimaux'schen Körpers bei Anwendung der Sandmeyer'schen Reaction auf das *o*-Amidophenol beobachtet. In Folge einer Veröffentlichung von Ferd. Tiemann [2]) über die von John A. Miller und mir ausgeführten Versuche hat Victor Meyer [3]) die in seinem Laboratorium gemachten Beobachtungen von Ahrens controlirt und constatirt, dass auch auf dem zuletzt angegebenen Wege das bei 98° schmelzende Salicylsäurenitril entsteht.

Dibromsalicylthioamid, $C_6H_2Br_2(CS.\overset{1}{N}H_2)(\overset{2}{O}H)$.

Mit derselben Leichtigkeit, wie das Salicylamid, bildet auch das Salicylthioamid mit Brom ein Dibromsubstitutionsproduct.

Man stellt die Verbindung dar, indem man eine Lösung von Salicylthioamid in verdünntem Alkohol mit überschüssigem Bromwasser vermischt. Es scheidet sich dabei anfangs ein rother Nieder-

---

[1]) Diese Berichte XX, 2953.
[2]) Diese Berichte XX, 3082.
[3]) Diese Berichte XX, 3289.

schlag ab, welcher bei weiterem Bromzusatz eine dunkelviolette Farbe annimmt. Da ein völlig reines Salicylthioamid, wie oben erwähnt, nur schwer zu erhalten ist, so wurde auch versucht, aus einem unreinen, das heisst mit Salicylamid vermischten Salicylthioamid, ein reines Dibromproduct darzustellen, und in folgender Weise ein gutes Resultat erhalten: Man versetzt die alkoholische Lösung des Salicylthioamids nur so lange mit Bromwasser, als der entstehende Niederschlag noch rein roth und nicht mit weissen Kryställchen vermischt ist. Es wird nämlich zuerst alles Thioamid durch Brom, und zwar als Monobromsubstitutionsproduct gefällt, während das Salicylamid unverändert in Lösung bleibt. Den Niederschlag löst man nach dem Abfiltriren in Alkohol und fällt durch überschüssiges Bromwasser das Dibromsalicylthioamid aus, welches man durch zweimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhält. Es stellt mikroskopisch kleine, dunkelviolette Nadeln dar, welche sich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ziemlich schwer mit violetter Farbe lösen. In Wasser ist die Verbindung *ganz unlöslich*, löst sich dagegen in Alkalilauge langsam mit dunkelvioletter Farbe auf und wird aus dieser Lösung durch Säuren unverändert gefällt. Sie schmilzt bei etwa 230°, nachdem sie schon einige Grade vorher erweicht. Höher erhitzt zersetzt sie sich. In Alkohol gelöst wird auf Zusatz von Eisenchlorid die violette Farbe etwas dunkler, auf Zusatz von Silbernitrat, Kupfersulfat und Bleiacetatlösung entstehen dunkelrothe Niederschläge, die sich beim Erhitzen nicht schwärzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	II.	III.	IV.
C_7	84	27.01	27.18	—	—	—
H_5	5	1.61	1.82	—	—	—
N	14	4.50	—	4.34	—	—
S	32	10.29	—	—	10.11	—
O	16	5.14	—	—	—	—
Br_2	160	51.45	—	—	—	51.22
	311	100.00				

Salicenylamidoxim, $(\overset{2}{H}O)C_6H_4\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$.

Das Salicenylamidoxim bildet sich aus dem Salicylthioamid und Hydroxylamin nach der Gleichung:

$$H\overset{2}{O}.C_6H_4.\overset{1}{C}S.NH_2 + H_2N.OH = H\overset{2}{O}.C_6H_4.\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2) + H_2S.$$

Behufs Darstellung dieser Verbindung löst man Salicylthioamid in der fünfzehnfachen Menge Alkohols und fügt äquivalente Mengen

von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat, beide in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzu. Die Mischung wird am Rückflusskühler so lange gekocht, bis nach drei bis vier Stunden die Schwefelwasserstoffentwickelung aufhört. Die Flüssigkeit wird alsdann mit dem halben Volum Alkohol verdünnt und mit Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction versetzt. Man verjagt den Alkohol auf dem Dampfbade und filtrirt nach dem Erkalten von ausgeschiedenen Verunreinigungen ab. Durch genaues Neutralisiren mit Soda wird das gebildete Salicenylamidoxim aus dem Filtrat gefällt. Man reinigt es durch mehrmaliges Auflösen in verdünnter Salzsäure sowie Fällen mit Natriumcarbonatlösung und weiter durch Umkrystallisiren aus Wasser und Benzol, wobei man es als dicke, farblose, büschelig gruppirte Nadeln erhält, die bei 98—99° schmelzen und sich erst bei weit höherer Temperatur zersetzen. Schon die geringsten Verunreinigungen drücken den Schmelzpunkt ausserordentlich herab, und es gelingt erst bei Anwendung ganz reinen Thioamids und sechs- bis achtmaligem Umkrystallisiren den angeführten constanten Schmelzpunkt zu erhalten. Bei Anwendung von unreinem Thioamid gewinnt man das Amidoxim häufig als braunes Oel, welches selbst nach tagelangem Stehen nicht fest wird. Man reinigt dieses Product am besten, indem man es erst n salzsaurer, dann in alkalischer Lösung mit Aether ausschüttelt, wobei fast alle Verunreinigungen in den Aether übergehen, während beim nachherigen Neutralisiren der wässerigen Flüssigkeit das Salicenylamidoxim krystallinisch ausfällt. In Säuren wie Alkalien ist es gleich leicht löslich, auch in Alkohol, Aether und Chloroform löst es sich leicht, etwas schwerer in heissem Wasser und Benzol. Aus letzterer Lösung wird es durch Ligroïn leicht gefällt. Es zeigt sich sehr beständig beim Kochen in salzsaurer und wässeriger Lösung, auch beim Erhitzen in trockenem Zustande auf 125° wird es nicht verändert. In wässeriger Lösung giebt es mit Eisenchlorid eine intensiv kirschrothe bis röthlich violette Färbung.

Mit Fehling'scher Lösung sowie mit Kupfersulfat giebt es einen grünlichen Niederschlag, mit Silbernitratlösung bei sehr gelindem Erwärmen einen Silberspiegel.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_7	84	55.26	55.16	55.11	—
H_8	8	5.26	5.48	5.36	—
N_2	28	18.42	—	—	18.65
O_2	32	21.05	—	—	—
	152	100.00			

Das salzsaure Salz des Salicenylamidoxims lässt sich leicht darstellen, sowohl durch Eindampfen der Lösung des letzteren

in Salzsäure, als auch durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Amidoxims. Das Chlorhydrat ist in Wasser sehr leicht löslich, ohne zerfliesslich zu sein, ist sehr beständig, schmilzt bei 175° und zersetzt sich erst bei etwas höherer Temperatur.

Chlorbestimmung:

Ber. für $C_7H_8N_2O_2$, HCl		Gefunden
Cl	18.83	18.73 pCt.

Mit Platinchlorid vereinigt sich das beschriebene Chlorhydrat zu einem Doppelsalz, welches leicht in Wasser und Alkohol löslich ist. Man erhält es, indem man beide Verbindungen in concentrirter wässeriger Lösung zusammenbringt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Doppelsalz in kleinen undeutlichen Krystallen aus. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol ist dasselbe rein.

Platinbestimmung:

Ber. für $(C_7H_8N_2O_2HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	23.05	22.84 pCt.

Ein Natriumsalz, in welchem sowohl der Wasserstoff der Oximidogruppe als auch der des Phenolhydroxyls durch Natrium ersetzt ist, wird durch Zusammenbringen von 1 Mol. Salicenylamidoxim mit 2 Mol. Natriumalkoholat in möglichst concentrirter, absolut alkoholischer Lösung erhalten. Das entstandene Salz wird aus der Lösung durch viel absoluten Aether als ein äusserst hygroskopisches, weisses Pulver gefällt, auf einem Filter gesammelt und nach dem Auswaschen mit Aether bei Luftabschluss im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewicht getrocknet.

Natriumbestimmung:

Ber. für $C_7H_6N_2O_2Na_2$		Gefunden
Na	23.47	23.25 pCt.

In analoger Weise, wie das soeben beschriebene, wurde ein Salz von der Formel:

$$\overset{2}{HO}.C_6H_4\overset{1}{C}(:NONa)(.NH_2)$$

erhalten, indem auf 1 Mol. Salicenylamidoxim 1 Mol. Natriumalkoholat verwendet wurde. Es ist ebenfalls ein weisses, krystallinisches, äusserst hygroskopisches Pulver.

Ber. für $C_7H_7N_2O_2Na$		Gefunden
Na	13.22	12.94 pCt.

Dass diesem Salz in der That die oben angegebene Formel zukommt, dass also das Natrium an die Stelle des Wasserstoffs der Oximidogruppe getreten ist, geht aus der später näher zu beschreibenden Umsetzung mit Jodäthyl hervor.

Auch das Kupfersalz, das sich, wie oben erwähnt, ausscheidet, wenn man eine wässerige Lösung des Salicenylamidoxims mit über-

schüssiger Kupfersulfatlösung vermischt, wurde analysirt; die erhaltenen Zahlen stimmen gut auf die Formel:

$$[(\overset{2}{H}O)C_6H_4 . C(.NH_2)(:N.O)]_2Cu.$$

Kupferbestimmung:

Ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_4Cu$	Gefunden	
Cu 17.35	17.16	17.38 pCt.

Dibromsalicenylamidoxim, $(\overset{(2)}{H}O)C_6H_2Br_2\overset{(1)}{C}(:NOH)(.NH_2)$.

Das Dibromsalicylthioamid setzt sich mit Hydroxylamin unter Schwefelwasserstoffabspaltung in derselben Weise wie das Salicylthioamid in glatter Reaction zu einem Amidoxim um, zu dessen Darstellung man das Dibromsalicylthioamid in Alkohol löst und der Lösung äquivalente Mengen von Hydroxylaminchlorhydrat und Soda, in möglichst wenig Wasser gelöst, hinzufügt.

Nachdem die schon in der Kälte beginnende Schwefelwasserstoffentwicklung durch Kochen am Rückflusskühler zu Ende geführt ist, verdunstet man nach vorherigem Ansäuern mit Salzsäure den Alkohol, zieht den Rückstand mit Wasser aus und fällt das gebildete Dibromsalicenylamidoxim durch vorsichtigen Zusatz von Natriumcarbonatlösung. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol reinigt man die Verbindung und erhält sie so in weissen, atlasglänzenden Blättchen, welche bei 180° schmelzen. In Säuren und Alkalien lösen sie sich leicht, ebenso in Alkohol und Aether, etwas schwerer in Chloroform, Benzol und Ligroïn. In Wasser sind sie sehr schwer löslich. Aus einer alkalischen Lösung wird durch Fehling'sche Lösung ein grünliches Kupfersalz gefällt, ebenso aus einer Lösung in verdünntem Alkohol durch Kupfersulfatlösung.

Durch Eisenchlorid wird die alkoholische Lösung roth-violett gefärbt. Aus einer alkalischen, mit Silbernitrat versetzten Lösung scheidet sich bei gelindem Erwärmen ein Silberspiegel ab.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	II.	III.
C_7	84	27.10	27.08	—	—
H_6	6	1.94	2.16	—	—
N_2	28	9.03	—	8.78	—
O_2	32	10.32	—	—	—
Br_2	160	51.61	—	—	51.27
	310	100.00			

Das aus der alkoholischen Lösung des Dibromsalicenylamidoxims durch Kupfersulfatlösung gefällte Kupfersalz stellt einen voluminösen, grünlichen Niederschlag dar, ist schwer löslich in Wasser und Alkohol

und wie die folgende Analyse zeigt, nach der Formel: $(C_7H_5N_2O_2Br_2)_2Cu$, also analog dem Kupfersalz des nicht bromirten Salicenylamidoxims zusammengesetzt.

Kupferbestimmung:

Berechnet auf die soeben angeführte Formel		Gefunden
Cu	9.30	9.42 pCt.

Salicenylamidoximsulfonsäure,

$(HO_3S)(\overset{2}{H}O)C_6H_3 . \overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$.

In der Absicht, das Salicenylamidoxim durch Abspaltung von Wasser aus dem Phenolhydroxyl und der Oximido- oder Amidogruppe innerlich zu condensiren, wurde dasselbe zunächst im trockenen Zustande erhitzt und, als dabei vollständige Zersetzung eintrat, wurde versucht, denselben Zweck durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zu erreichen.

Bei gewöhnlicher oder nur mässig gesteigerter Temperatur konnte überhaupt keine Einwirkung constatirt werden. Erwärmt man jedoch die Lösung von 1 Theil Salicenylamidoxim in 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure auf etwa 150°, so scheidet sich, wenn man nach einiger Zeit mit Wasser verdünnt, oder besser, wenn man mit der zehnfachen Menge fünfzigprocentigen Alkohols verdünnt und den Alkohol auf dem Dampfbade vertreibt, ein krystallinischer Körper aus, der durch die Analyse als eine Salicenylamidoximmonosulfonsäure erkannt wurde.

Nach dem Abfiltriren wäscht man die Verbindung nacheinander mit kaltem Wasser, absolutem Alkohol und endlich mit Aether, und krystallisirt sie aus siedendem Wasser um.

Sie bildet krustenartig zusammenhängende, harte, weisse, stark glänzende Krystalle, welche bei 250° noch unverändert sind und, höher erhitzt, sich zersetzen, ohne vorher zu schmelzen.

In absolutem Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol ist der Körper unlöslich, in kaltem Wasser sehr schwer löslich. Von siedendem Wasser, heissem verdünntem Alkohol und Alkalien wird er leicht aufgenommen. Die wässerige Lösung reagirt stark sauer und treibt lebhaft Kohlensäure aus Carbonaten aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	II.	III.
C_7	84	36.20	36.60	—	—
H_8	8	3.45	3.95	—	—
N_2	28	12.07	—	12.26	—
S	32	13.80	—	—	14.01
O_5	80	34.48	—	—	—
	232	100.00			

Die Alkali- und Erdalkalimetallsalze der Salicenylamidoximsulfonsäure sind leicht löslich. In der mit Ammoniak neutralisirten concentrirten Lösung entsteht weder durch Baryumchlorid oder Calciumchlorid noch durch Silbernitrat und Kupfersulfat eine Fällung.

Das Baryumsalz stellte ich durch Kochen der Säure mit überschüssigem Baryumcarbonat dar, wobei Kohlensäure lebhaft entweicht.

Aus der heiss filtrirten Lösung scheidet sich beim Erkalten das Salz in undeutlichen Krystallen ab, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein weiss sind. Aus concentrirter wässeriger Lösung lässt sich das Salz durch Zusatz von Alkohol nicht fällen.

Baryumbestimmung:

Ber. für $(C_7H_7N_2SO_5)_2Ba$		Gefunden I.	II.
Ba	22.02	22.02	22.28 pCt.

Benzoylsalicenylamidoxim, $\overset{2}{HO} . C_6H_4 . \overset{1}{C}(:NOCOC_6H_5)(.NH_2)$.

Trägt man Salicenylamidoxim in die äquivalente Menge Benzoylchlorid ein, so entsteht unter Erwärmung und Entwickelung von Salzsäure das Benzoylsalicenylamidoxim. Nach Beendigung der Reaction lässt man die feinzerriebene Masse, mit Wasser übergossen, einige Zeit stehen, entfernt die aus dem unzersetzten Benzoylchlorid entstandene Benzoësäure durch Auswaschen mit verdünntem Ammoniak und krystallisirt aus verdünntem Alkohol um.

Man erhält Nadeln, die bei 173° schmelzen und sich bei wenig höherer Temperatur unter Wasserabspaltung zersetzen.

Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform sowie Benzol und werden aus der Benzollösung durch Ligroïn gefällt. In Wasser und Säuren ist der Körper unlöslich, löst sich dagegen, wenn auch schwierig, in Alkalien. Die letztere Eigenschaft wird durch das intact gebliebene Phenolhydroxyl bedingt. Durch anhaltendes Kochen mit Wasser wird aus der Verbindung Wasser abgespalten, es tritt dabei Azoximbildung ein.

Mit Kupfersulfat giebt das Benzoylsalicenylamidoxim keinen Niederschlag, mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung, mit überschüssigem Bromwasser einen bromhaltigen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	II.
C_{14}	168	65.62	65.73	—
H_{12}	12	4.70	5.00	—
N_2	28	10.93	—	11.07
O_3	48	18.75	—	—
	256	100.00		

Acetylsalicenylamidoxim, $H\overset{(2)}{O}.C_6H_4.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$.

Zur Darstellung des Acetylsalicenylamidoxims übergiesst man das in einer Schale befindliche Salicenylamidoxim unter stetem Rühren mit der äquivalenten Menge Essigsäureanhydrid, indem man dafür Sorge trägt, dass die bei der Reaction auftretende Temperaturerhöhung nur ganz allmählich eintritt, mischt die bald hart und pulverförmig werdende Masse gut, vertheilt sie nach einiger Zeit in Wasser und filtrirt den ungelösten weissen Körper ab.

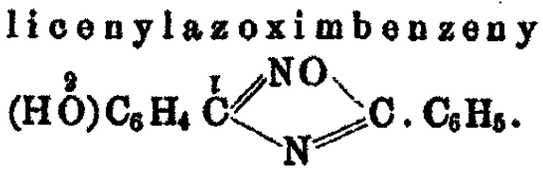
Zur Reinigung löst man ihn in möglichst wenig absolutem Alkohol und versetzt die Lösung mit der zwanzigfachen Menge lauwarmen Wassers. Bald scheidet sich die Verbindung in weissen, atlasglänzenden Blättchen ab, welche nach zweimaliger Wiederholung dieser Operation rein sind. Sie schmelzen bei 117°, lösen sich schwer in Chloroform, Benzol und Wasser, leicht in Alkohol, Aether sowie in Alkalien und Säuren und werden aus den alkalischen und sauren Lösungen durch Neutralisiren gefällt.

Die Lösung des Acetylsalicenylamidoxims in verdünntem Alkohol giebt mit Eisenchlorid eine röthlich-violette Färbung, mit Kupfersulfat, Bleiacetat und Silbernitrat keine Fällung. Mit Bromwasser entsteht ein weisser, bromhaltiger Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	55.67	55.48	—
H_{10}	10	5.15	5.45	—
N_2	28	14.44	—	14.57
O_3	48	24.74	—	—
	194	100.00		

Salicenylazoximbenzenyl,



Durch tagelanges Behandeln des Benzoylsalicenylamidoxims mit Wasserdämpfen wird aus demselben ein Molekül Wasser abgespalten unter Bildung des Salicenylazoximbenzenyls.

Die sehr langsam erfolgende Umwandlung lässt sich dadurch etwas beschleunigen, dass man das Benzoylsalicenylamidoxim in einer 20procentigen Chlorcalciumlösung vertheilt und durch diese Flüssigkeit einen starken Dampfstrom treibt. Das Salicenylazoximbenzenyl geht alsdann mit den Wasserdämpfen fast rein über und setzt sich theilweise schon im Kühler in Form weisser Flocken ab. Aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmilzt es bei 128°. Die Aus-

beute ist eine fast quantitative. Die Verbindung läest sich ferner, wenn auch weniger vortheilhaft, durch Erhitzen des Benzoylsalicenylamidoxims auf 180° darstellen, wobei unter Aufschäumen Wasserdämpfe entweichen. Der Versuch, denselben Zweck durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure zu erreichen, war ohne Erfolg. Selbst durch längeres Erwärmen einer Lösung in Schwefelsäure auf 100° blieb die Verbindung unverändert.

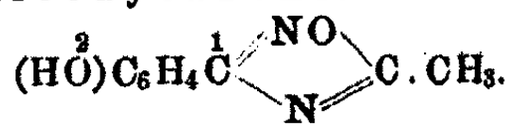
Das vorhandene intacte Phenolhydroxyl bedingt, dass Salicenylazoximbenzenyl sich in Alkalilauge, ja auch in Soda löst. Salzsäure scheidet die Verbindung aus diesen Lösungen unverändert wieder aus.

In Wasser ist Salicenylazoximbenzenyl völlig unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In verdünntem Alkohol gelöst, giebt es mit Eisenchlorid eine intensiv violette Färbung, die bald verschwindet. Weder mit Silbernitrat, noch Bleiacetat entsteht eine Fällung, wohl aber giebt Kupfersulfat einen grünlichen Niederschlag, ebenso Bromwasser eine weisse Fällung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	70.59	70.56	—
H_{10}	10	4.20	4.56	—
N_2	28	11.77	—	11.99
O_2	32	13.44	—	—
	238	100.00		

Salicenylazoximäthenyl,



Das Salicenylazoximäthenyl bildet sich aus dem Acetylsalicenylamidoxim durch Erhitzen auf 125°, wobei unter Aufschäumen Wasserdämpfe entweichen, ebenso durch Behandlung der genannten Verbindung mit Wasserdämpfen, wobei es mit grosser Leichtigkeit mit den Wasserdämpfen sich verflüchtigt. Am zweckmässigsten stellt man es durch zweistündige Digestion des Salicenylamidoxims mit der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler dar. Man giesst das Reactionsproduct in Wasser, neutralisirt mit Natriumcarbonat und isolirt das Azoxim aus der Flüssigkeit durch Uebertreiben im Dampfstrom. Nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol stellt es feine seidenglänzende Nadeln dar, die bei 77° schmelzen. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol sowie in Alkalien, auch sind sie in Wasser etwas löslich.

In verdünntem Alkohol gelöst, giebt das Salicenylazoximäthenyl mit Eisenchlorid eine intensive blauviolette Färbung, mit Kupfersulfat

ein grünlich-gelbes Kupfersalz, das in Wasser und verdünntem Alkohol schwer löslich ist. Mit Silbernitrat und Bleiacetat giebt es keine Fällung, mit Bromwasser dagegen einen weissen, bromhaltigen Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol gut krystallisirt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	61.36	61.60	—
H_8	8	4.55	4.93	—
N_2	28	15.91	—	16.03
O_2	32	18.18	—	—
	176	100.00		

Dibenzoylsalicenylamidoxim,

$(C_6H_5.CO.\overset{2}{O})C_6H_4.\overset{1}{C}(:NOCOC_6H_5)(NH_2)$.

Zur Darstellung des Dibenzoylsalicenylamidoxims löst man 46 Gewichtstheile Natrium in absolutem Alkohol, fügt hierzu 152 Theile Salicenylamidoxim und lässt, nachdem dasselbe sich gelöst hat, 280Theile Benzoylchlorid, die vorher mit dem dreifachen Volum Aether verdünnt wurden, langsam hinzutropfen, wobei sich Chlornatrium in reichlicher Menge ausscheidet. Temperaturerhöhung ist sorgfältig zu vermeiden.

Nachdem man den Aether bei gewöhnlicher Temperatur hat verdunsten lassen, fällt man die gebildete Verbindung mit viel Wasser, wobei dieselbe zuweilen als Oel abgeschieden wird, das jedoch alsbald erstarrt.

Zur Reinigung vertheilt man das abfiltrirte Product in wenig kaltem Alkohol und saugt die Lösung, welche den als Nebenproduct gebildeten Benzoësäureäthyläther enthält, ab. Alsdann löst man die Verbindung in ziemlich viel kaltem Alkohol und fällt sie mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur, welche Operation mehrmals zu wiederholen ist. Man erhält sie auf diese Weise in Form weisser, kleiner, undeutlicher Krystalle, welche bei 127° schmelzen, in Säuren unlöslich sind und durch Alkalien in der Kälte langsam, in der Wärme schnell zersetzt werden, indem Benzoësäure abgespalten und Benzoylsalicenylamidoxim gebildet wird.

Das Dibenzoylsalicenylamidoxim ist leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich, unlöslich in Wasser. Mit Eisenchlorid giebt es keine Färbung, ebensowenig mit Kupfersulfat ein Salz. Durch Erhitzen über seinen Schmelzpunkt sowie durch Behandlung mit Wasserdampf wird aus der Verbindung mit Leichtigkeit ein Molekül Wasser abgespalten unter Bildung des entsprechenden Azoxims. Mit Bromwasser entsteht ein weisser, bromhaltiger Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{21}	252	70.00	69.78	—
H_{16}	16	4.44	4.60	—
N_2	28	7.78	—	7.94
O_4	64	17.78	—	—
	360	100.00		

Diacetylsalicenylamidoxim,

$$CH_3.CO.\overset{2}{O}C_6H_4.\overset{4}{C}(:NOCOCH_3)(.NH_2).$$

Die Darstellung des Diacetylsalicenylamidoxims wurde in analoger Weise versucht wie die des Dibenzoylsalicenylamidoxims; indess konnte selbst bei grösster Vorsicht und steter Kühlung durch Eis kein einheitliches Product erhalten werden. Es wurde vielmehr ein Oel gebildet, das nach einiger Zeit erstarrte und durch Auflösen in wenig absolutem Alkohol und Versetzen der Lösung mit kaltem Wasser zwar feine Krystalle ergab, welche jedoch selbst nach mehrfachem Umkrystallisiren keinen constanten Schmelzpunkt ergaben. Sie bestanden zweifellos aus einem Gemisch von Diacetylsalicenylamidoxim und Acetylsalicenylazoximäthenyl; darauf deuten auch die ausgeführten Analysen hin.

Die Reaction des Acetylchlorids auf das Natriumsalz des Salicenylamidoxims verläuft mithin trotz Abkühlung und Verdünnen mit Aether so heftig, dass das sich bildende Diacetylsalicenylamidoxim alsbald theilweise in das entsprechende Azoxim übergeht.

Diese Umwandlung ist vollständig zu bewirken, wenn man das Reactionsproduct mit heissem Wasser behandelt. Alkalien führten es ebenso leicht in das Salicenylazoximäthenyl über.

Benzoylsalicenylazoximbenzenyl,

$$(C_6H_5CO.\overset{2}{O})C_6H_4\,\overset{1}{C}\!<\!\begin{matrix}NO\\ \\ N\end{matrix}\!>\!C.C_6H_5.$$

Durch Behandlung des Dibenzoylsalicenylamidoxims mit siedendem Wasser sowohl als auch beim Erhitzen im trockenen Zustande auf 150° geht dasselbe in das entsprechende Azoxim über, welches man durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigt.

Dieselbe Verbindung wird aus dem Salicenylazoximbenzenyl erhalten, indem man dasselbe in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat zusammenbringt und unter Abkühlung die äquivalente Menge Benzoylchlorid hinzufügt. Man fällt die entstandene Verbindung aus der Lösung durch Wasser, wobei das

ausgeschiedene Kochsalz in Lösung geht, und reinigt sie durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol.

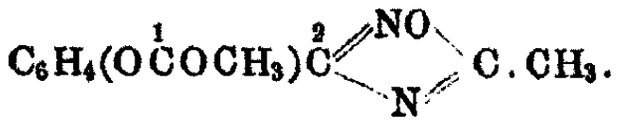
Die letztere Darstellungsweise ist die bequemste, da sie quantitative Ausbeuten giebt, und das Salicenylazoximbenzenyl leichter als das Dibenzoylsalicenylamidoxim zu erhalten ist.

Das Benzoylsalicenylazoximbenzenyl stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, welche bei 120° schmelzen und sich leicht in Aether, Benzol, Chloroform, etwas weniger leicht in Alkohol lösen. In Wasser ist die Verbindung unlöslich, ebenso in Säuren. Von Alkalien wird sie in der Kälte nicht aufgenommen; indessen schon bei gelindem Erwärmen wird die am Benzolkern haftende Benzoylgruppe abgespalten und Salicenylazoximbenzenyl zurückgebildet. Mit Eisenchlorid giebt das Benzoylsalicenylazoximbenzenyl keine Färbung und ebenso wenig mit Kupfersulfat, Bleiacetat und Silbernitrat eine Verbindung. Mit Bromwasser dagegen entsteht ein weisser, bromhaltiger Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{21}	252	73.67	73.59	—
H_{14}	14	4.09	4.39	—
N_2	28	8.19	—	8.41
O_3	48	14.04	—	—
	342	100.00		

Acetylsalicenylazoximäthenyl,



Wie oben erwähnt, wurde das Acetylsalicenylazoximäthenyl bei dem Versuch, das Diacetylsalicenylamidoxim darzustellen, erhalten. Dieselbe Verbindung wurde ferner aus dem Salicenylazoximäthenyl durch Zusammenbringen mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung und Hinzufügen der äquivalenten Menge mit Aether verdünnten Acetylchlorids gewonnen. Nach Beendigung der Reaction vertreibt man den Aether durch Erwärmen auf etwa 50° und fällt die Verbindung durch Wasser.

Den anfangs häufig ölig sich ausscheidenden, später aber fest werdenden Körper reinigt man dadurch, dass man ihn in möglichst wenig absolutem Alkohol löst und die Lösung mit warmem Wasser versetzt. Nach einiger Zeit scheiden sich weisse, bei 74° schmelzende Nadeln aus, deren alkoholische Auflösung mit Eisenchlorid eine Farbenreaction nicht mehr giebt.

Der Körper wird von Wasser nur schwer aufgenommen, durch Alkalien jedoch sofort in das Salicenylazoximäthenyl zurückverwandelt. In Alkohol, Aether, Chloroform, auch Ligroïn ist er ausserordentlich leicht löslich. Mit Kupfersulfat giebt er kein Salz, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	60.55	60.36	—
H_{10}	10	4.59	4.90	—
N_2	28	12.84	—	13.16
O_2	48	22.02	—	—
	218	100.00		

Salicenylamidoximäthyläther,

$(\overset{2}{H}O)C_6H_4\overset{1}{C}(:NOC_2H_5)(.NH_2)$.

Das Salicenylamidoxim wird in absolut alkoholischer Lösung mit Natriumalkoholat im Verhältniss der Molekulargewichte zusammengebracht und der Mischung Jodäthyl im geringen Ueberschuss hinzufügt. Nach zweistündiger Digestion am Rückflusskühler wird der Alkohol auf dem Dampfbade verdunstet und der Rückstand in Wasser und Aether aufgenommen, behufs Trennung des Jodnatriums vom gebildeten Salicenylamidoximäthyläther.

Die ätherische Lösung wird sodann mit stark verdünnter Natronlauge geschüttelt, durch welche der Salicenylamidoximäthyläther aufgenommen wird, während der als Nebenproduct entstehende Aethylsalicenylamidoximäthyläther, $(C_2H_5\overset{2}{O})C_6H_4\overset{1}{C}(:NOC_2H_5)(NH_2)$, im Aether zurückbleibt. Die alkalische Lösung wird nach genauer Neutralisation mit Salzsäure der Destillation im Dampfstrom unterworfen, das Destillat mit Aether ausgeschüttelt und letzterer nach dem Abheben und Trocknen mit geschmolzenem Chlorcalcium verdunstet, wobei ein schwach gelbliches Oel zurückbleibt, welches aus dem Salicenylamidoximäthyläther besteht.

Durch Destillation im luftverdünnten Raume wurde die Verbindung weiter gereinigt.

Sie bildet ein farbloses Oel von schwach aromatischem Geruch, welches bei — 10° noch nicht erstarrt, bei gewöhnlichem Luftdruck und vorsichtigem Erhitzen bei 278° und bei etwa 150 mm Druck bei 220° unzersetzt siedet. Die Verbindung löst sich leicht in Säuren wie Alkalien und scheidet sich aus beiden Lösungen beim Neutralisiren unverändert wieder aus. Mit absolutem Alkohol, mit Aether, Chloroform und Benzol ist sie in jedem Verhältniss mischbar. In Ligroïn

löst sie sich schwer, in Wasser ist sie unlöslich. In verdünntem Alkohol gelöst, giebt sie mit Eisenchlorid eine violette Färbung und mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	60.00	60.12	—
H_{12}	12	6.67	6.91	—
N_2	28	15.56	—	15.32
O_2	32	17.77	—	—
	180	100.00		

Diese Zahlen zeigen, dass eine Aethylgruppe für ein Wasserstoffatom in das Molekül des Salicenylamidoxims eingetreten ist. Um zu entscheiden, ob die Aethylgruppe das Wasserstoffatom der Oximidgruppe oder das des Phenolhydroxyls vertreten habe, das heisst, ob der entstandene Körper als Salicenylamidoximäthyläther, $C_6H_4(\overset{2}{O}H)(\overset{1}{C}(:NOC_2H_5)(.NH_2)$ oder als Aethylsalicenylamidoxim, $C_6H_4(\overset{2}{O}C_2H_5)(\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$ aufzufassen sei, wurde derselbe mit Natriumnitrit und Salzsäure behandelt. Im ersteren Falle musste sich Salicenyläthoximchlorid, $(\overset{2}{H}O)C_6H_4\overset{1}{C}(:NOC_2H_5).Cl$ bilden, im letzteren Falle das Amid der Aethylsalicylsäure oder diese selbst entstehen. Wie unten gezeigt werden wird, wurde hierbei das Salicenyläthoximchlorid erhalten, woraus erhellt, dass die Aethylgruppe an die Oximidgruppe getreten ist.

Aethylsalicenylamidoximäthyläther, $(C_2H_5\overset{2}{O})C_6H_4\overset{1}{C}(:NOC_2H_5)(.NH_2)$.

Um zu einer Verbindung zu gelangen, in welcher die sauren Gruppen des Salicenylamidoxims, die Oximidogruppe und das Phenolhydroxyl, ätherificirt sind, änderte ich das soeben erläuterte Verfahren zur Darstellung des Salicenylamidoximäthyläthers in der Weise ab, dass auf 1 Mol. Salicenylamidoxim je 2 Mol. Natriumalkoholat und Jodäthyl angewendet wurden. Die ätherische Lösung des Reactionsproductes schüttelte ich mehrmals mit verdünnter Natronlauge aus, wodurch alles unveränderte Salicenylamidoxim sowie der soeben beschriebene Salicenylamidoximäthyläther entfernt wurden. Die im Aether verbleibende Verbindung wurde der Destillation im Dampfstrom unterworfen, dem Destillat durch Aether entzogen und in der ätherischen Lösung durch Chlorcalcium getrocknet.

Bei dem Verdampfen des Aethers resultirte ein schwach gelbliches Oel, welches der Destillation im luftverdünnten Raume unterworfen wurde. Ich erhielt so den Aethylsalicenylamidoximäthyläther

als ein unter 180 mm Druck bei 195° siedendes, farbloses, öliges Liquidum von schwachem, wenig angenehmem Geruch. In Säuren löst sich die Verbindung leicht und wird beim Neutralisiren der Lösung wieder gefällt. In Alkalien und Wasser ist sie ganz unlöslich. Mit Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol mischt sie sich in jedem Verhältniss, auch in Ligroïn ist sie löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	63.46	63.65	—
H_{16}	16	7.69	7.79	—
N_2	28	13.69	—	13.70
O_2	32	15.38	—	—
	208	100.00		

Salicenyläthoximchlorid, $(\overset{2}{H}O)C_6H_4\overset{1}{C}(:NOC_2H_5)Cl$.

Löst man den Salicenylamidoximäthyläther in der doppelten Menge der zur Bildung des salzsauren Salzes erforderlichen Salzsäure und mischt die verdünnte Lösung mit einer Lösung von Natriumnitrit, so dass genau ein Molekül des letzteren auf ein Molekül des Aethers kommt, so trübt sich die Mischung bald in Folge der Abscheidung eines Oeles und unter Entwickelung von Stickstoff. Durch gelindes Erwärmen führt man die Reaction zu Ende und entzieht der Flüssigkeit das gebildete Oel durch Aether. Man reinigt es nach dem Verdampfen des letzteren durch Uebertreiben mit Wasserdampf, entzieht es dem Destillat wieder durch Aether, trocknet die ätherische Lösung und destillirt den nach dem Verdampfen des Aethers bleibenden Rückstand im luftverdünnten Raume. Man erhält auf diese Weise das Salicenyläthoximchlorid als wasserhelles Oel, welches unter gewöhnlichem Druck bei vorsichtigem Erhitzen bei 233—234°, bei etwa 20 mm Druck bei 178° siedet. Mit Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn mischt es sich in jedem Verhältniss. In Wasser und verdünnten Säuren ist es unlöslich, löst sich dagegen leicht in Alkalien und zersetzt sich beim Kochen dieser Lösung. Mit Eisenchlorid giebt es eine röthlich violette Färbung, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_9	108	54.13	54.10	—	—
H_{10}	10	5.01	5.21	—	—
N	14	7.02	—	7.13	—
O_2	32	16.05	—	—	—
Cl	35.5	17.79	—	—	17.65
	199.5	100.00			

Salicenylphenyluramidoxim,

$(H\overset{2}{O})C_6H_4\overset{1}{C}(:NOH)(.NH.CO.NHC_6H_5)$.

Das Salicenylamidoxim verbindet sich mit Phenylisocyanat (Carbanil) bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Salicenylphenyluramidoxim.

Die Darstellung dieser Verbindung geschieht zweckmässig in der Weise, dass man äquivalente Mengen der beiden Substanzen bei gewöhnlicher Temperatur in einem Mörser innig mischt, wobei das Gemisch sich etwas erwärmt und sehr bald pulverförmig wird. Das Reactionsproduct löst man in kaltem Alkohol und versetzt die Lösung mit dem fünffachen Volum Wasser von 30—40°, wodurch die Verbindung in atlasglänzenden Blättchen abgeschieden wird. Diese Operation wiederholt man, bis die Krystalle sich vollkommen in kalter, verdünnter Natronlauge lösen. Man trocknet sie bei einer Temperatur, die 60° nicht übersteigt.

Beim Erhitzen der trockenen Substanz fängt dieselbe wenig über 100° an, sich zu zersetzen. Als Product dieser Zersetzung, bei der Wasser abgespalten wird, konnte nur Diphenylharnstoff nachgewiesen werden. Im Röhrchen schnell erhitzt, schmitzt der Körper bei 119°, indem unter Aufschäumen Wasserdämpfe entweichen und wieder Diphenylharnstoff entsteht. In Alkalien ist das Salicenyluramidoxim leicht löslich, etwas schwer in Säuren. Von Benzol und Chloroform wird es ziemlich leicht aufgenommen, von Alkohol und Aether sehr leicht, in Wasser ist es unlöslich. Mit Eisenchlorid giebt es dieselbe Färbung wie das Salicenylamidoxim, mit Bromwasser einen weissen Niederschlag.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	61.99	61.77	—
H_{13}	13	4.80	5.02	—
N_3	42	15.50	—	15.53
O_3	48	17.71	—	—
	271	100.00		

Mit derselben Leichtigkeit, wie mit Salicenylamidoxim, vereinigt sich Carbanil auch mit Salicenylamidoximäthyläther sowie mit Aethylsalicenylamidoximäthyläther.

Die betreffenden Verbindungen sind bei gewöhnlicher Temperatur fest, schmelzen ziemlich niedrig, sind in Wasser unlöslich und krystallisiren schlecht; ich habe sie nicht weiter untersucht.

Weniger leicht als Carbanil wirkt Phenylsenföl auf Salicenylamidoxim ein. Es tritt zwar beim Erhitzen eines Gemisches beider

Verbindungen eine heftige Reaction ein, bei welcher jedoch ausser Salicenylthiouramidoxim, $(\overset{2}{H}O)C_6H_4\overset{1}{C}(:NOH)(NH.CS.NHC_6H_5)$, immer Diphenylthioharnstoff in reichlicher Menge entsteht. Es ist mir nicht gelungen, beide Körper in befriedigender Weise von einander zu trennen.

Salicenyluramidoxim,
$(\overset{2}{H}O)C_6H_4\overset{1}{C}(:NOH)(.NH.CO.NH_2)$.

Wenn man concentrirte, wässerige Lösungen äquimolekularer Mengen von Salicenylamidoximchlorhydrat und Kaliumcyanat mit einander mischt, so entsteht sofort ein krystallinischer, weisser Niederschlag. Derselbe wird in schwach erwärmtem Alkohol gelöst und die Lösung mit dem fünfzehn- bis zwanzigfachen Volum Wasser von mittlerer Temperatur versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich der neue Körper in weissen, glänzenden Blättchen aus, welche nach wiederholtem Fällen aus der alkoholischen Lösung durch Wasser bei 148° unter Aufschäumen und Abspalten von Wasser und Ammoniak schmelzen.

Das Salicenyluramidoxim löst sich leicht in Säuren und Alkalien, ebenso in Alkohol und Benzol, etwas schwerer in Chloroform und Aether. In Wasser ist es schwer löslich. Mit Eisenchlorid giebt es eine äusserst intensive, roth-violette bis braun-rothe Färbung. Durch Kochen mit Wasser sowie durch längeres Erwärmen im trockenen Zustande auf etwas über 100° wird es ebenfalls zersetzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	49.23	49.39	—
H_9	9	4.75	4.75	—
N_3	42	21.53	—	21.34
O_3	48	24.62	—	—
	195	100.00		

498. John A. Miller: Ueber Anisenyl-, Salicenyl- und Methylsalicenylamidoxim [1]).

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. DCCLX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 28. October von Hrn. Tiemann.)

Um das Verhalten methoxylirter Benzonitrile und eines hydroxylirten Benzonitriles gegen Hydroxylamin zu prüfen, habe ich die folgenden Versuche angestellt:

Darstellung von Anisonitril, $(CH_3\overset{4}{O})C_6H_4.\overset{1}{C}N$.

Dasselbe wurde nach dem Verfahren von B. Lach [2]) aus dem Anisaldehyd dargestellt. Zu dem Ende führte ich den Anisaldehyd mit Hydroxylamin zunächst in Anisaldoxim, $(CH_3\overset{4}{O})C_6H_4.\overset{1}{C}H(:NOH)$, über. Das bei dem Verdampfen der ätherischen Lösung zurückbleibende Anisaldoxim bildet ein beim Stehen über Schwefelsäure leicht krystallinisch erstarrendes Oel. Die Verbindung wird durch Auflösen in Benzol und Fällen mit Ligroïn gereinigt. Das Anisaldoxim scheidet sich dabei in der Regel als weisses Pulver aus; wenn man aber die mit wenig Ligroïn versetzte Benzollösung langsam krystallisiren lässt, so gewinnt man die Verbindung in wohlausgebildeten, schwach gelbgefärbten Prismen. Sie löst sich in Alkohol, Aether, Benzol und heissem Wasser leicht, schwer in kaltem Wasser und nicht in Ligroïn. An Aldoxim habe ich 85 pCt. der theoretischen Ausbeute erhalten.

Den Schmelzpunkt des Anisaldoxims habe ich bei 64° beobachtet, während Westenberger [3]), welcher diesen Körper vor einiger Zeit bereits beschrieben hat, als Schmelzpunkt desselben 45° angiebt. Dieser Unterschied in den Schmelzpunkten hat mich veranlasst, die Reinheit des von mir dargestellten Präparats nochmals besonders zu controliren. Ich habe constatirt, dass das von mir verarbeitete Anisaldoxim unter der Einwirkung von Natriumnitrit und Salzsäure mit grösster Leichtigkeit in reinen Anisaldehyd zurückverwandelt wird, und bei der Analyse des Aldoxims die folgenden Zahlen erhalten:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	63.57	63.48	—
H_9	9	5.96	6.22	—
N	14	9.28	—	9.44
O_2	32	21.19	—	—
	151	100.00		

[1]) Auszug aus der der philosophischen Facultät der Universität Berlin im Sommer-Semester 1888 unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

[2]) Diese Berichte XVII, 1571.

[3]) Diese Berichte XVI, 2993.

Die Reinheit des von mir erhaltenen Anisaldoxims dürfte dadurch erwiesen sein.

Behufs Umwandlung des Anisaldoxims in Anisonitril wurde das erstere mit der äquivalenten Menge Acetylchlorid in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3—4 Stunden lang auf ca. 115° erhitzt. Man giesst die Flüssigkeit alsdann in ein Siedeköl̈bchen und unterwirft sie vorsichtig der fractionirten Destillation. Dabei geht zuerst Essigsäure über, und bei fortgesetztem Erhitzen destillirt zwischen 245 und 260° ein gelbes Oel, welches leicht erstarrt. Löst man alsdann in Alkohol und fügt Wasser bis zur Trübung hinzu, so scheidet sich das Anisonitril in schönen, langen, weissen Nadeln aus. Die Verbindung besitzt einen intensiv süssen und gleichzeitig brennenden Geschmack. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform wie auch Schwefelkohlenstoff und ist unlöslich in Wasser. Den Schmelzpunkt des Anisonitrils habe ich bei 61—62°, also etwas höher als Henry[1]), gefunden, welcher als Schmelzpunkt des aus Anissäureamid mit Hülfe von Phosphorpentachlorid dargestellten Anissäurenitrils 56—57° angiebt.

Elementaranalyse des Anisonitrils:

		Theorie	Versuch	
C_8	96	72.18	72.16	—
H_7	7	5.26	5.52	—
N	14	10.52	—	10.34
O	16	12.04	—	—
	133	100.00		

Anisenylamidoxim, $CH_3^4O.C_6H_4^1C(:NOH)(:NH_2)$.

Behufs Darstellung dieses Amidoxims mischt man concentrirte wässerige Lösungen von 22 Theilen Hydroxylaminchlorhydrat und 16 Theilen krystallisirter Soda und fügt die alkoholische Lösung von 30 Theilen Anisonitril hinzu. Das Gemisch wird so lange mit Alkohol versetzt, bis die Flüssigkeit klar wird, und alsdann in Verschlussflaschen in einem Wasserbade 6—8 Stunden bei ca. 90° digerirt. Nachdem man die Flaschen noch etwa 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen hat, dampft man den Alkohol ab, neutralisirt die zurückbleibende wässerige Lösung genau und filtrirt das dabei in Krystallen ausfallende Amidoxim ab. Dasselbe wird durch Auflösen in Natronlauge und Abscheiden aus der alkalischen Lösung mit Salzsäure gereinigt.

Das Anisenylamidoxim krystallisirt aus Benzol in glänzenden Schuppen und aus heissem Wasser in Nadeln. Es löst sich leicht

[1]) Diese Berichte II, 667.

in Alkohol, Aether, Chloroform, Säuren sowie Alkalien, schwer in heissem Benzol und heissem Wasser und kaum in Ligroïn. Die neue Verbindung schmilzt bei 122—123°; die Ausbeute daran beträgt etwa 81 pCt. der theoretischen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_8	96	57.83	57.38	57.61	—	—
H_{10}	10	6.03	6.04	6.15	—	—
N_2	28	16.86	—	—	17.03	17.10
O_2	32	19.28	—	—	—	—
	166	100.00				

Anisenylamidoximchlorhydrat

scheidet sich beim Eindampfen der salzsauren Lösung des Amidoxims in Krystallen aus, welche bei 168° unter Zersetzung schmelzen, löslich auch in Alkohol und unlöslich in Aether sind.

Chlorbestimmung:

Ber. für $C_8H_{10}N_2O_{21}$, HCl		Gefunden
Cl	17.53	17.55 pCt.

Anisenylamidoximäthyläther, $CH_3\overset{4}{O}.C_6H_4\overset{1}{C}(:NOC_2H_5)(.NH_2)$,

wird erhalten, wenn man die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Anisenylamidoxim und Natriumalkoholat einige Stunden mit überschüssigem Jodäthyl auf dem Wasserbade digerirt. Man verjagt den Alkohol, fügt verdünnte Natronlauge hinzu und schüttelt mit Aether aus. Dieser hinterlässt beim Verdampfen ein Oel, welches selbst bei längerem Stehen gewöhnlich nur theilweise erstarrt. Es empfiehlt sich, in einem solchen Falle das Reactionsproduct von Neuem in Aether aufzunehmen und die ätherische Lösung behufs Abtrennung hartnäckig anhaftender Spuren unveränderten Amidoxims nochmals mit Alkalilauge zu schütteln. Um den Anisenylamidoximäthyläther rasch krystallisirt zu erhalten, stellt man durch Auflösen in Salzsäure und Eindampfen dieser Lösung sein Chlorhydrat dar. Die dabei fallenden Krystalle werden scharf abgepresst und sodann in wenig Wasser gelöst. Den aus dieser Lösung durch Natronlauge erhaltenen Niederschlag nimmt man in Alkohol auf und fällt mit Wasser. Auf diesem Wege gelingt es schliesslich, den schwer krystallisirenden Anisenylamidoximäthyläther in feinen, bei 51—52° schmelzenden Prismen zu erhalten, welche in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht löslich, in Ligroïn aber unlöslich sind.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	61.85	61.83	—
H_{14}	14	7.22	7.35	—
N_2	28	14.44	—	14.63
O_2	32	16.49	—	—
	194	100.00		

Acetylanisenylamidoxim,

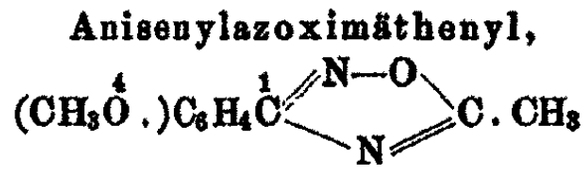
$$CH_3\overset{4}{O}.C_6H_4\overset{1}{C}(:NOCOCH_3)(.NH_2)$$

bildet sich, wenn man in Chloroformlösung Acetylchlorid (1 Mol.) mit Anisenylamidoxim (2 Mol.) mischt. Der gebildete neue Körper bleibt in Lösung, während das Chlorhydrat des Amidoxims sich ausscheidet. Die bei dem Verdunsten des Chloroforms zurückbleibende Acetylverbindung wird aus alkoholischer Lösung durch Wasser in feinen, bei 106° schmelzenden Prismen gefällt, welche sich leicht in Alkohol und Chloroform, schwer in Benzol und noch schwerer in Aether lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	57.69	57.85	—
H_{12}	12	5.77	6.05	—
N_2	28	13.46	—	13.75
O_3	48	23.08	—	—
	208	100.00		

Anisenylazoximäthenyl,



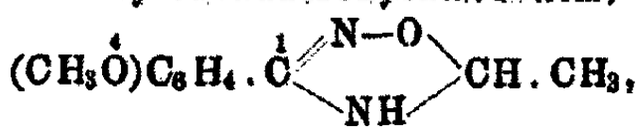
entsteht, wenn man das Acetylanisenylamidoxim für sich allein oder mit Wasser erhitzt, oder wenn man Essigsäureanhydrid mit dem Anisenylamidoxim erwärmt.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, etwas schwerer in Ligroïn und krystallisirt in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 68°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	63.15	63.06	—
H_{10}	10	5.26	5.48	—
N_2	28	14.74	—	14.87
O_3	32	16.85	—	—
	190	100.00		

Aethylidenanisenylamidoxim,

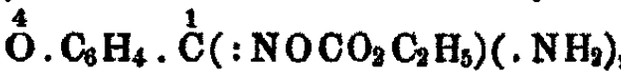


wird erhalten, wenn man äquimoleculare Mengen von Anisenylamidoxim und Acetaldehyd in wässeriger Lösung mit einander mischt und die Flüssigkeit alsdann sich selbst überlässt. Nach einiger Zeit scheidet sich die neue Verbindung in moosartig verzweigten, weissen Krystallaggregaten aus; sie ist durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen und wird dadurch in weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 127.5° gewonnen, welche sich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform leicht, in Ligroïn schwer lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	62.51	62.30	—
H_{12}	12	6.25	6.49	—
N_2	28	14.58	—	14.80
O_2	32	16.66	—	—
	192	100.00		

Anisenylamidoximkohlensäureäthyläther,

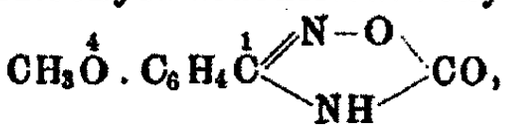


entsteht, wenn man in Chloroformlösung Anisenylamidoxim (2 Mol.) und Chlorkohlensäureäthyläther (1 Mol.) miteinander mischt. Die von ausgeschiedenem Anisenylamidoximchlorhydrat abfiltrirte Lösung hinterlässt bei dem Verdampfen des Chloroforms die neue Verbindung, welche durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in weissen, bei 119—120° schmelzenden Blättchen gewonnen wird. Dieselben werden leicht von Alkohol, etwas schwerer von Aether und Benzol aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	55.46	55.22	—
H_{14}	14	5.89	6.11	—
N_2	28	11.76	—	11.66
O_4	64	26.89	—	—
	238	100.00		

Anisenylamidoximcarbonyl,



bildet sich bereits bei gelindem Erhitzen oder bei der Einwirkung von Alkalien aus der soeben beschriebenen Substanz und kann auch durch

directes Erhitzen von Anisenylamidoxim mit Chlorkohlensäureäthyläther erhalten werden. Im letzteren Falle entsteht gleichzeitig Anisenylamidoximchlorhydrat. Die neue Verbindung besitzt nur saure Eigenschaften; sie wird durch Auflösen in Alkalilauge und Fällen dieser Lösung mit Salzsäure gereinigt. Sie krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser in weissen, bei 208° schmelzenden Krystallschuppen, löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol und noch schwerer in Ligroïn.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	56.25	56.03	—
H_8	8	4.17	4.47	—
N_2	28	14.88	—	14.76
O_3	48	25.00	—	—
	192	100.00		

Benzoylanisenylamidoxim,

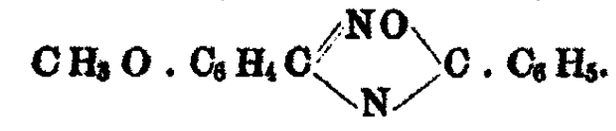
$$(C\overset{4}{H}_3\overset{}{O})C_6H_4\overset{1}{C}(:NOCO\,.\,C_6H_5)(\,.\,NH_2),$$

ist am leichtesten nach der Baumann'schen Methode[1]) durch Schütteln einer schwach alkalischen Lösung des Anisenylamidoxims mit überschüssigem Benzoylchlorid zu erhalten. Sobald die Flüssigkeit saure Reaction zeigt, setzt man einige Cubikcentimeter zehnprocentiger Natronlauge und sodann 5—6 Tropfen Benzoylchlorid hinzu und schüttelt, bis der Geruch nach diesem Körper verschwunden ist. Das Benzoylderivat scheidet sich in Gestalt weisser Körnchen aus, welche im Mörser mit verdünnter Alkalilauge zerrieben werden, um anhaftende Benzoësäure zu entfernen. Die durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Verbindung schmilzt bei 148°, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht und nicht in Ligroïn löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	66.67	66.87	—
H_{14}	14	5.19	5.12	—
N_2	28	10.37	—	10.35
O_3	48	17.77	—	—
	270	100.00		

Anisenylazoximbenzenyl,



Das soeben beschriebene Benzoylderivat geht bei dem Erhitzen über seinen Schmelzpunkt, beim Kochen mit Wasser oder beim

[1]) Diese Berichte XIX, 3218.

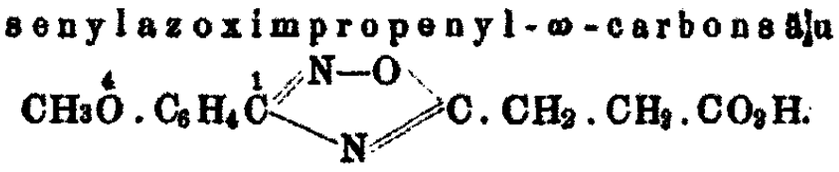
Auflösen in concentrirter Schwefelsäure mit grösster Leichtigkeit in Anisenylazoximbenzenyl über, welches sich natürlich auch bildet, wenn man direct Benzoylchlorid mit Anisenylamidoxim erhitzt.

Das neue Azoxim wird von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht aufgenommen und krystallisirt in weissen, bei 102.5° schmelzenden Blättchen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{15}	180	71.43	71.38	—
H_{12}	12	4.76	4.92	—
N_2	28	11.12	—	11.39
O_2	32	12.69	—	—
	252	100.00		

Anisenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



bildet sich bei dem Zusammenschmelzen äquimolecularer Mengen von Anisenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid. Sie wird der Schmelze durch Natronlauge entzogen und aus der alkalischen Lösung durch Salzsäure gefällt. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gewinnt man die neue Verbindung in schwach gelb gefärbten Nadeln, welche bei 140—141° schmelzen.

Die Anisenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure ist eine wohl charakterisirte Säure. Sie löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, schwerer in Benzol und nur sehr wenig in Ligroïn.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch	
C_{12}	144	58.06	57.89	—
H_{12}	12	4.84	5.16	—
N_2	28	11.29	—	11.57
O_4	64	25.81	—	—
	248	100.00		

Darstellung von Salicylonitril, $(\overset{2}{HO})C_6H_4\overset{1}{C}N$.

Durch Destillation des bei 57° schmelzenden Salicylaldoxims, $(\overset{2}{HO}).C_6H_4.\overset{1}{C}H(:NOH)$, mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid hat B. Lach[1]) bereits vor mehreren Jahren das Acetylsalicylonitril, $(C_2H_3O\overset{2}{O})C_6H_4.\overset{1}{C}N$, dargestellt, welches dieser Forscher als ein bei 252—254° siedendes Oel beschreibt. Ich kann die Lach'schen

[1]) Diese Berichte XVII, 1571.

Beobachtungen bestätigen. Wenn man Essigsäureanhydrid anwendet und äquimoleculare Mengen von dieser Verbindung und Salicylaldoxim in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben 3—4 Stunden auf 130° erhitzt, so erhält man ein braunes, wesentlich aus Essigsäure und dem Acetylsalicylonitril bestehendes Oel. Wenn man daraus die Essigsäure langsam abdestillirt und den Rückstand mit Alkohol auszieht, so wird das leicht zersetzliche Acetylsalicylonitril zum grösseren Theil in Essigsäure und Salicylonitril gespalten. Verdampft man nunmehr den Alkohol, so bleibt ein Oel zurück, welches im luftverdünnten Raume über concentrirter Schwefelsäure grösstentheils erstarrt. Die festen Antheile bestehen aus Salicylonitril, die flüssigen aus Acetylsalicylonitril. Durch Umkrystallisiren aus Benzol ist das Salicylonitril in Gestalt weisser, bei 98° schmelzender Prismen zu isoliren. Die Ausbeute an dieser Verbindung betrug 16 pCt. der theoretischen.

Das Salicylonitril löst sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in heissem Wasser und Ligroïn. Es ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig und geht beim Kochen mit wässerigen Alkalien unter Abspaltung von Ammoniak leicht in Salicylsäure über.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_7	84	70.59	70.50	—
H_5	5	4.20	4.41	—
N	14	11.76	—	11.59
O	16	13.45	—	—
	119	100.00		

F. Tiemann[1]) hat vor einiger Zeit berichtet, dass das bei 98° schmelzende Salicylonitril auf dem angegebenen Wege von mir und gleichzeitig aus Salicylthioamid von A. Spilker[2]) dargestellt worden ist.

Versuche zur Darstellung des Salicylonitrils sind, wie A. Spilker bereits angeführt hat, weit früher gemacht worden. Limpricht[3]) hat durch Erhitzen von Salicylamid auf 270° einen Körper von der Zusammensetzung des Salicylonitrils gewonnen, welcher ein gelbes Krystallpulver bildet, sehr hoch schmilzt und unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform sowie Benzol ist und sich durch grosse Beständigkeit auszeichnet. Grimaux[4]) hat durch Erhitzen von Phosphorsäureanhydrid mit Salicylamid einen in Alkohol löslichen, bei 195° schmelzenden Körper erhalten und als Salicylonitril angesprochen. Spilker[5]) hat gezeigt, dass die bei 195° schmelzende Substanz bei

[1]) Diese Berichte XX, 3082.
[2]) Siehe die vorstehende Mittheilung.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 98, 261.
[4]) Bull. Soc. chim. XIII, 26.
[5]) Siehe die vorstehende Mittheilung.

der Elementaranalyse nicht genau auf Salicylonitril stimmende Zahlen liefert, dass aber neben derselben unter den von Grimaux innegehaltenen Bedingungen das wahre Salicylonitril entsteht. Ahrens[1]) ist auf den bei 195° schmelzenden Körper gestossen, als er das *o*-Amidophenol der Sandmeyer'schen Reaction unterwarf und Victor Meyer[2]) hat, veranlasst durch die Tiemann'sche Notiz, die in seinem Laboratorium ausgeführten Ahrens'schen Versuche controlirt und constatirt, dass das wahre Salicylonitril auch auf dem von Ahrens eingeschlagenen Wege sich bildet.

Für die Darstellung des Salicylonitrils bieten sich mithin zur Zeit die folgenden Verfahren:

1. Erhitzen von Salicylamid mit Phosphorsäureanhydrid.
2. Abspaltung von Schwefelwasserstoff aus Salicylthioamid durch Erhitzen.
3. Umwandlung des *o*-Amidophenols in Salicylonitril mittelst der Sandmeyer'schen Reaction und
4. Ueberführung des Salicylaldoxims in Salicylonitril durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Die Feststellung der chemischen Natur der bei einigen dieser Reactionen als Nebenproduct entstehenden, bei 195° schmelzenden Substanz bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Der hochschmelzende, von Limpricht zuerst gewonnene, sehr beständige Körper wird allgemeiner als Polynitril der Salicylsäure aufgefasst, aber auch von diesem Körper ist noch nicht festgestellt, ob er in demselben Verhältniss zum Salicylonitril wie z. B. das Kyaphenin zum Benzonitril steht, oder ob bei seiner Bildung auch eine Wechselwirkung zwischen den in der Orthobeziehung zu einander stehenden Atomcomplexen: der Cyangruppe und dem Phenolhydroxyl des Salicylonitrils stattfindet. Von dem hochschmelzenden, stabilen, sogenannten Polynitril bildet sich auch bei dem Erhitzen des Salicylaldoxims mit Essigsäureanhydrid eine ziemlich erhebliche Menge; ich habe dieselbe dazu benutzt, um mit dieser Verbindung einige Versuche anzustellen.

Polynitril der Salicylsäure.

Die Unlöslichkeit dieser Verbindung in Alkohol gestattet eine leichte Trennung derselben von dem gleichzeitig gebildeten Salicylonitril. Das Polynitril wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Nitrobenzol in hellgelben, bei 296—299° schmelzenden Nadeln gewonnen. Durch schmelzendes Kaliumhydrat wird dasselbe unter Ammoniakentwicklung in Salicylsäure übergeführt und bei dem Di-

---

[1]) Diese Berichte XX, 2953.
[2]) Diese Berichte XX, 3289.

geriren mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzenen Röhren bei 200° in Phenol, Kohlensäure und Ammoniak gespalten. Concentrirte Schwefelsäure löst den Körper unverändert, auch Chloroform und Benzol, weniger Aether, nehmen bei Siedetemperatur geringe Mengen davon auf.

Die nachstehenden analytischen Zahlen zeigen von Neuem, dass der Körper dieselbe procentische Zusammensetzung wie das Salicylonitril hat:

	Berechnet	Gefunden	
C	70.59	70.64	— pCt.
H	4.20	4.31	— »
N	11.76	—	11.98 »

Salicenylamidoxim, $(\overset{2}{H}O)C_6H_4.\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$.

Das nach der schon von A. Spilker mitgetheilten Vorschrift aus dem von mir bereiteten Salicylonitril dargestellte Salicenylamidoxim schmolz bei 98—99° und zeigte genau die von Spilker angegebenen Eigenschaften.

Die damit angestellte Elementaranalyse führte zu folgenden Resultaten:

	Berechnet	Gefunden	
C	55.26	54.98	— pCt.
H	5.26	5.44	— »
N	18.42	—	18.67 »

Von dem Salicenylamidoxim habe ich die folgenden, von Ad. Spilker noch nicht untersuchten Derivate dargestellt:

Salicenylamidoximkohlensäureäthyläther,

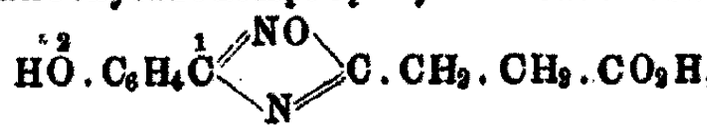
$H\overset{2}{O}_1C_6H_4\overset{1}{C}(:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2)$,

entsteht, wenn man in Chloroformlösung Chlorkohlensäureäthyläther (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur auf Salicenylamidoxim (2 Mol.) einwirken lässt. Die nach zwölfstündigem Stehen von dem ausgeschiedenen Salicenylamidoximchlorhydrat abfiltrirte Lösung lieferte bei dem Verdunsten des Chloroforms die neue Verbindung, welche durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser in weissen, bei 96° schmelzenden Nadeln gewonnen wird.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{10}	120	53.57	53.38	—
H_{12}	12	5.35	5.49	—
N_2	28	12.50	—	12.37
O_4	64	28.58	—	—
	224	100.00		

Salicenylazoximpropenyl-ω-carbonsäure,



bildet sich bei dem Zusammenschmelzen von äquimolekularen Mengen von Salicenylamidoxim und Bernsteinsäureanhydrid und wird dem Reactionsproduct durch Natronlauge entzogen. Bei dem Umkrystallisiren aus Benzol unter Zusatz von etwas Ligroïn gewinnt man wohlausgebildete, bei 116—117° schmelzende Krystalle, welche sich leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, etwas schwerer in Benzol lösen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{11}	132	56.41	56.28	—
H_{10}	10	4.28	4.46	—
N_2	28	11.96	—	12.10
O_4	64	27.35	—	—
	234	100.00		

Darstellung von Methylsalicylonitril, $CH_3\overset{2}{O}C_6H_4\overset{1}{C}N$.

Diese Verbindung wurde durch Methylirung des Salicylonitrils, d. h. durch dreistündige Digestion eines Gemisches von Salicylonitril (1 Mol.), Natriumalkoholat (1 Mol.) und überschüssigem Jodmethyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbade dargestellt. Das Reactionsproduct wurde zur Entfernung des unverändert gebliebenen Salicylonitrils in ätherischer Lösung wiederholt mit verdünnter Alkalilauge ausgeschüttelt. Das von mir gewonnene Methylsalicylonitril ist mit Wasserdämpfen flüchtig und siedete bei 255—256°, während Ahrens [1]) den Siedepunkt der aus Methylsalicylaldoxim durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid dargestellten Verbindung bei 265—266° angiebt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_8	96	72.18	71.94	—
H_7	7	5.26	5.11	—
N	14	10.53	—	10.74
O	16	12.03	—	—
	133	100.00		

Methylsalicenylamidoxim, $CH_3\overset{2}{O}C_6H_4\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$.

Es ist Ahrens [2]) nicht gelungen, aus dem Methylsalicylonitril das entsprechende Methylsalicenylamidoxim zu erhalten. Diese Verbindung bildet sich indessen mit nahezu quantitativen Ausbeuten, wenn

---

[1]) Diese Berichte XX, 2952.
[2]) Diese Berichte XX, 2952.

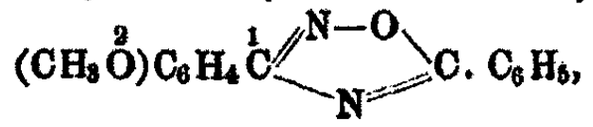
man die von mir für die Umwandlung des Anisonitrils in Anisenylamidoxim gegebene Vorschrift befolgt. Die Bildung des Amidoxims erfolgt in der Orthoreihe allerdings etwas langsamer als in der Parareihe und hat man im ersteren Falle das Nitril etwas länger als im letzteren Falle mit Hydroxylamin zu digeriren.

Das Methylsalicenylamidoxim krystallisirt aus Benzol in glänzenden bei 123° schmelzenden Nadeln, ist in Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Wasser leicht, in Ligroïn dagegen nicht löslich.

Stickstoffbestimmung:

Ber. für $C_8H_{10}N_2O_2$		Gefunden
N	16.86	16.97 pCt.

Methylsalicenylazoximbenzenyl,



lässt sich leicht durch Erhitzen äquivalenter Mengen von Methylsalicenylamidoxim und Benzoylchlorid darstellen. Die durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigte Verbindung schmilzt bei 117°. Sie ist sehr leicht in Chloroform, leicht in Alkohol, Aether und Benzol und nicht in Ligroïn löslich.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_{15}	180	71.43	71.19	—
H_{12}	12	4,76	4.97	—
N_2	28	11.12	—	11.47
O_2	32	12.69	—	—
	252	100.00		

499. Aug. Bischler: Ueber Orthonitrophenylhydrazin.

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

Nach der vorläufigen Mittheilung in diesen Berichten XXII, 240 bin ich im Stande über denselben Gegenstand ausführlicher zu berichten.

Darstellung des *o*-Nitrophenylhydrazins.

10 g *o*-Nitranilin werden durch Erwärmen in 100 g concentrirter Salzsäure gelöst; beim Erkalten scheidet sich das salzsaure Nitranilin theilweise aus. Diese Lösung wird bei niederer Temperatur mit 5 g

Natriumnitrit — gelöst in 35 g Wasser — diazotirt. Die braun gewordene Flüssigkeit lässt man unter zeitweiligem Umrühren so lange ohne Kühlung stehen, bis das auskrystallisirte salzsaure Nitranilin verschwindet. Zu der Diazolösung werden 32 g Zinnchlorür, in dem gleichen Gewichte concentrirter Salzsäure gelöst, tropfenweise hinzugegeben; die Temperatur soll dabei nicht viel über 0° steigen, da sich sonst der Diazokörper unter Stickstoffentwicklung zersetzt. Jeder Tropfen der Zinnchlorürlösung bringt eine gelbe Ausscheidung hervor.

Nachdem die Reduction zu Ende ist, wird der dicke, dunkelgelbe Brei von der braunen Mutterlauge durch Absaugen befreit und nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser in kochendem Wasser gelöst; es bleibt nur wenig eines kohligen Rückstandes ungelöst, wenn das Diazotiren und Reduciren vorsichtig ausgeführt wurde.

Beim Erkalten der braunen Lösung krystallisirt das Zinndoppelsalz des *o*-Nitrophenylhydrazinchlorhydrates in dicken Prismen aus; dasselbe habe ich aber nicht genau analysirt, vielmehr habe ich die heisse Doppelsalzlösung gleich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit.

Man filtrirt heiss, am besten durch ein Faltenfilter vom Schwefelzinn ab; das hellgelbe Filtrat scheidet beim Erkalten lange, schmale, durchsichtige, gelbe Blätter aus. Dieselben stellen das salzsaure *o*-Nitrophenylhydrazin in chemisch reinem Zustande dar, wie die folgende Chlorbestimmung zeigt. Aus dem stark eingeengten Filtrat gewinnt man noch eine bedeutende Partie von denselben Krystallen, aber in einem unreinen Zustande.

Untersucht lufttrockene Substanz:

Ber. für $C_6H_4<^{NO_2}_{NH\,NH_2,HCl}$		Gefunden I.	II.
Cl	18.73	18.92	18.78 pCt.

Das salzsaure Salz ist in der Wärme leicht löslich in Wasser und Alkohol, wenig in der Kälte; es ist unlöslich in Aether, Benzol und concentrirter Salzsäure. Aus Alkohol krystallisirt dasselbe in langen, feinen Nadeln.

Eine wässrige Lösung des Salzes reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte, eine ammoniakalische Silbernitratlösung wird dagegen erst beim Erwärmen reducirt.

Die Ausbeute ist eine ziemlich gute. Aus 100 g Orthonitranilin bekommt man 95 g an Salz bei gut geleiteter Operation, was circa 70 pCt. der Theorie ausmacht.

Die freie Base gewinnt man aus dem salzsauren Salz am besten mittelst essigsaurem Natrium. Zu der heissen wässrigen Lösung des salzsauren *o*-Nitrophenylhydrazins wird überschüssige Natriumacetatlösung hinzugegeben, wobei sich die Base quantitativ in voluminösen,

feinen, rothen Nädelchen ausscheidet; man befreit dieselbe auf der Saugpumpe von der Mutterlauge, wäscht mit Wasser nach und trocknet dann auf dem Wasserbade; die Krystalle schmelzen dabei zu einer rothen Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt.

Als Krystallisationsmittel gebraucht man am besten Benzol, wobei man lange, seideglänzende, ziegelrothe Nadeln erhalten kann. Schmelzpunkt 90°.

Analysenresultate:

	Ber. für $C_6H_7N_3O_2$	Gefunden I.	II.	
C	47.06	46.87	—	pCt.
H	4.57	4.56	—	»
N	27.45	—	27.33	»

Die Elementaranalyse ist vorsichtig auszuführen, da die Substanz leicht momentan unter Explosion verbrennt.

Die Base ist etwas löslich in kaltem Alkohol und Benzol, weniger in kaltem Aether; leicht löslich in den genannten warmen Lösungsmitteln; sie ist ausgiebig löslich in heissem Wasser und spärlich löslich in Ligroïn. Wird die wässrige Lösung mit Alkalien versetzt, so krystallisirt die Base nicht mehr heraus; diese Zersetzung bedarf aber noch einer näheren Untersuchung.

Die Reductionsfähigkeit ist dieselbe, wie die des salzsauren Salzes. Platinchloridlösung wird zu metallischem Platin reducirt.

Schwefelsaures Salz, $(C_6H_4(NO_2)NHNH_2)_2H_2SO_4$.

Die warme wässrige Lösung der Base wird mit Schwefelsäure angesäuert; es scheiden sich dann alsbald fleischrothe Nädelchen aus.

	Berechnet	Gefunden
S	10.52	10.34 pCt.

Das Salz ist ausgiebig löslich in warmem Wasser, leicht in heissem Alkohol und unlöslich in Aether und Benzol, in verdünnter Schwefelsäure ist es leicht löslich.

Benzyliden-*o*-nitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHN:CHC_6H_5$.

Wird zu einer warmen, alkoholischen Lösung des Orthonitrophenylhydrazins die berechnete Menge Bittermandelöl hinzugesetzt, so fällt sogleich ein dicker, rothbrauner Niederschlag aus. Man krystallisirt denselben am besten aus kochendem Benzol um. Dunkelrothe Blättchen vom Schmelzpunkt 186—187°.

Die Elementaranalyse stimmt für obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
C	64.73	64.51 pCt.
H	4.56	4.71 »

Das Condensationsproduct ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in kochendem Alkohol, ziemlich leicht löslich in heissem Benzol, spurenweise in heissem Aether.

Formylverbindung, $C_6H_4(NO_2)NHNHCHO$.

Wasserfreie Ameisensäure wird mit Natriumcarbonat theilweise neutralisirt und dazu eine dem Carbonat ungefähr entsprechende Menge salzsaures Phenylhydrazin hinzugegeben; wird diese Mischung eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, so verschwindet das salzsaure Salz und aus der gelb gewordenen Lösung krystallisiren beim Erkalten hellgelbe, lange, dünne Nadeln. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bekommt man dieselben vom constanten Schmelzpunkte 177°.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
N	23.20	23.38 pCt.

Die Ameisensäureverbindung ist reichlich löslich in heissem Wasser, leicht in kochendem Alkohol, in Aether und Benzol wenig löslich. Die Lösungen der Formylverbindung, wie auch die der Essigsäure- und Benzoësäure-Derivate, werden durch Alkali roth- bis blauviolett gefärbt.

Acetylverbindung, $C_6H_4(NO_2)NHNHCOCH_3$.

Die Monoacetylverbindung bildet sich leicht, wenn man das salzsaure Salz des Nitrophenylhydrazins mit trockenem Natriumacetat und überschüssigem Eisessig eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt; in der Wärme hat man eine braune, klare Lösung, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Wird der Körper einmal aus Alkohol umkrystallisirt, so bekommt man schöne, citronengelbe Nadeln, die den Schmelzpunkt 140—141° zeigen.

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.87 pCt.

Die Verbindung ist reichlich löslich in heissem Benzol, sehr leicht in heissem Alkohol und ausgiebig löslich in heissem Wasser.

Diacetylverbindung, $C_6H_4(NO_2)\begin{matrix}N.NHCOCH_3\\ \vdots\\ COCH_3\end{matrix}$

Wird die Monoacetverbindung mit Essigsäureanhydrid auf 120° erhitzt, oder erhitzt man das salzsaure *o*-Nitrophenylhydrazin mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so bildet sich die Diacetylverbindung, welche leicht von der Monoacetylverbindung zu trennen ist; sie ist nämlich in fast allen Lösungsmitteln leichter löslich.

Nachdem aus der Benzollösung die Monoacetylverbindung auskrystallisirt ist, wird das Benzol verjagt; es bleibt ein gelbrothes Oel zurück, welches in verdünntem Alkohol aufgenommen etliche Tage stehen gelassen wird, wobei sich die Diacetverbindung nach und nach in zusammenhängenden zarten, rothgefärbten Prismen ausscheidet. Schmelzpunkt 57—58°.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.67 pCt.

Dieses Derivat ist in heissem Wasser und in warmem Alkohol leicht löslich; ausgiebig löslich schon in kaltem Eisessig, spärlich löslich in heissem Aether und reichlich in heissem Benzol.

Benzoylverbindung, $C_6H_4(NO_2)NHNHCOC_6H_5$.

Dieselbe wird am besten dargestellt, indem man die Base mit überschüssigem Benzoësäureanhydrid auf 100° einige Zeit lang erhitzt. Die gelbe flüssige Masse erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Behufs Entfernung der Benzoësäure wird der Körper einige Mal mit warmer verdünnter Sodalösung und Wasser gewaschen und schliesslich aus Alkohol krystallisirt. Voluminöse, dünne Nadeln von strohgelber Farbe. Schmelzpunkt 166°.

	Berechnet	Gefunden
N	16.34	16.18 pCt.

Die Benzoylverbindung ist leicht löslich in heissem, wenig in kaltem Alkohol; reichlich löslich in kaltem Aether und Benzol; unlöslich in Wasser.

Wird das Monobenzoylderivat mit viel überschüssigem Benzoësäureanhydrid erhitzt und die Benzoësäure nachher entfernt, so erhält man zuletzt ein gelbbraun gefärbtes Oel, welches nur schwierig krystallisirt und wahrscheinlich das Dibenzoylderivat darstellt.

Oxalsaure Verbindung, $\begin{matrix}CO.HNNH(NO_2)C_6H_4\\ CO.HNNH(NO_2)C_6H_4\end{matrix}$

Werden zwei Moleküle *o*-Nitrophenylhydrazin mit mehr als einem Molekül Oxalsäureester auf dem Wasserbade etwa eine Stunde lang erwärmt, so resultirt ein hellbraun gefärbter, krystallinischer Kuchen. Derselbe ist in den üblichen Lösungsmitteln unlöslich, dagegen ausgiebig löslich in heissem Anilin und Nitrobenzol. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisirt die Verbindung beim Erkalten in concentrisch gruppirten, schmalen, gelben Nadeln. Die mehrmals mit Aether und Alkohol ausgewaschenen Krystalle gaben bei der Stickstoffbestimmung der obigen Formel entsprechende Werthe.

	Berechnet	Gefunden
N	23.33	23.05 pCt.

Ueber die Reduction der Formyl- und Monoacetylverbindung des *o*-Nitrophenylhydrazins.

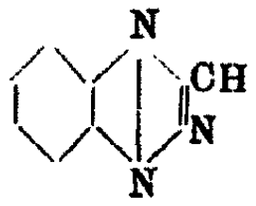
Es war zu erwarten, dass die Reduction der Formylverbindung zu dem bis jetzt noch unbekannt gewesenen *α*-Phentriazin [1]) führen werde, was sich auch bestätigt hat.

Wird die Reduction mit Zinkstaub und Eisessig vorgenommen, so bekommt man nur wenig fassbare Producte. Besser gelingt die Reduction mit 3procentigem Natriumamalgam in saurer alkoholischer Lösung, und die Ausbeute an Phentriazin ist dabei um so besser, je niederer die Temperatur gehalten wird.

Der Verlauf der Reaction ist wahrscheinlich der folgende: $C_6H_4<^{NO_2}_{NHNHCHO}$ giebt bei der Reduction zuerst den Amidokörper, $C_6H_4<^{NH_2}_{NHNHCHO}$, welcher sich unter Wasserabspaltung condensirt zu $C_6H_4<^{NH-CH}_{NH-N}$, zu dem Dihydro-*α*-phentriazin, das leicht zwei Wasserstoffatome abgiebt und in das Phentriazin übergeht.

Da das Dihydroproduct ein nicht unzersetzt destillirbares Oel ist, so konnte ich es auch nicht in reinem Zustande erhalten.

α-Phentriazin,



Die Formylverbindung wurde in so viel Alkohol gelöst, dass beim Erkalten desselben sich nur wenig Krystalle ausschieden. In diese Lösung wird das anderthalbfache der berechneten Menge Natriumamalgam successive eingetragen, Essigsäure in der Weise hinzugefügt, dass das Reactionsgemisch stets saure Reaction zeigt und die Temperatur nicht viel über 30° steigt. Die Lösung wird vom Quecksilber abgegossen und auf dem Wasserbade bei gelinder Temperatur der Alkohol verjagt; es verflüchtigt sich dabei die gebildete Base theilweise, was an dem Geruche zu erkennen ist.

Die beim Erkalten erstarrende zurückbleibende Masse wird in wenig Wasser aufgenommen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Durch überschüssiges Alkali färbt sich die gelbbraune Flüssigkeit dunkelblauviolett. In der Lösung befindet sich ausser dem Phentriazin, auch die Dihydroverbindung. Sie wird deshalb mit Ferricyan-

[1]) Widman: Zur Nomenclatur u. s. w. Journ. für prakt. Chem. 1888, 38, 192.

kaliumlösung unter Kühlung so lange versetzt, bis die violette Färbung plötzlich in eine schmutzig gelbrothe umschlägt. Dann versetzt man sie mit viel concentrirter Natronlauge, extrahirt am besten drei bis vier Mal mit Benzol, trocknet mit festem Kali und destillirt das Benzol ab; es hinterbleibt ein dunkles Oel, das beim Erkalten erstarrt.

Dasselbe wird am besten der fractionirten Destillation unterworfen, wobei eine Fraction (A) bei 235—245° übergeht, die zweite (B) aber erst über 360°. (A) erstarrt gleich krystallinisch, (B) bleibt zuerst flüssig und erstarrt nur langsam; man krystallisirt sie aus Benzol um.

Man kann die Körper (A) und (B) auch durch Umkrystallisiren aus Benzol leicht von einander trennen; es scheidet sich zuerst (B) vollständig in concentrisch gruppirten, farblosen Blättchen aus; dampft man dann das Benzol zum grössten Theil ab, so krystallisirt (A) in radial gruppirten, tiefgelben Nädelchen aus.

Die gelben Nädelchen stellen der Analyse nach das Phentriazin dar. Schmelzpunkt 65—66°.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	64.12	63.85	—	pCt.
H	3.83	4.08	—	»
N	32.06	—	32.17	»

Das *α*-Phentriazin ist in warmem Wasser leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten nicht aus. Durch concentrirte Alkalien wird es aber aus der wässrigen Lösung vollständig ausgeschieden; es entsteht zuerst eine Trübung, die sich aber alsbald zu gelben, krystallinischen, voluminösen Flocken absondert. Die Verbindung ist leicht löslich in warmem Aether, kaltem Alkohol und kaltem Benzol. Sie siedet unzersetzt bei 235—240° und ist mit Wasserdampf leicht flüchtig.

Das Phentriazin besitzt einen eigenthümlichen, angenehmen, sehr charakteristischen Alkaloïd-Geruch. Die Basicität ist keine grosse, da beim Erwärmen der wässrigen Lösung der Salze sich der Geruch des Phentriazins entwickelt. Die Salze sind in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich.

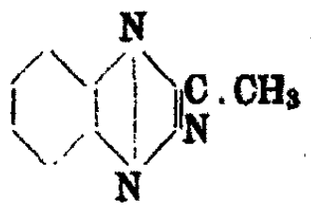
Die hochsiedende Fraction (B), die aus Benzol in farblosen Blättchen krystallisirt, stellt ein bekanntes Anhydroproduct dar, nämlich das Phenylenäthenylamidin.

Bei der Reduction der Formylverbindung bildet sich auch Orthophenylendiamin; dieses erhält man, wenn man das Reactionsproduct mehr als drei bis vier Mal mit Benzol auszieht; dass es *o*-Diamidobenzol ist, wurde durch den Schmelzpunkt 95—96° und durch die Phenanthrenchinonreaction bewiesen. Da nach der Reduction der Alkohol verdampft wird, so wirkt in der Wärme wahrscheinlich die überschüssige Essigsäure auf das vorhandene Phenylendiamin unter Bildung des Anhydroproductes ein. Der Schmelzpunkt der Blättchen

wurde bei 172° gefunden, um 4° tiefer als für Phenylenäthenylamidin angegeben ist. Der Stickstoffgehalt stimmt auch für diesen Körper.

	Berechnet	Gefunden
N	21.21	21.43 pCt.

α-Phenmethyltriazin,



Monoacetylorthonitrophenylhydrazin wurde auf dieselbe Weise wie die entsprechende Formylverbindung reducirt. Beim Verdampfen des Alkohols macht sich ausser einem Alkaloïdgeruch, der dem des Phentriazins ganz ähnlich ist, noch deutlich der Geruch des Acetamids wahrnehmbar; dieses deutet auf die Bildung von Phenylendiamin hin.

Der nach dem Verjagen des Alkohols zurückbleibende braune Syrup erstarrt krystallinisch beim Erkalten; in Wasser bleibt ein kleiner Theil (A) unlöslich. Die wässerige Lösung wurde alkalisch gemacht und mit Aether mehrmals extrahirt (in den letzten Auszügen befindet sich Phenylendiamin), dann mit festem Kali getrocknet und der Aether abgedunstet. Es bleibt ein dunkelrothes Oel zurück, welches nach einiger Zeit Krystalle ausscheidet; die letzteren vermehren sich mit der Zeit.

Das Oel konnte des unreinen Zustandes wegen nicht analysirt werden; da in ihm aber das dihydrirte Product zu vermuthen war, so habe ich die wässrige Lösung desselben mit Natronlauge versetzt und so lange Ferricyankaliumlösung hinzugegeben, bis die blauviolette Färbung sich in eine schmutzigbraune verwandelte; der Umschlag der Farbe ist ein plötzlicher. Man setzt dann viel Natronlauge hinzu und extrahirt mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers bekommt man dieselben Krystalle ohne Oel, welche sich nach und nach aus dem Oele selbst abscheiden; jedenfalls wird das Oel schon durch den Luftsauerstoff oxydirt; in alkalischer Lösung geht die Oxydation rascher vor sich. Schmelzpunkt 88—89°.

	Ber. für $C_8H_7N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	66.20	66.02	—	pCt.
H	4.82	4.91	—	»
N	28.96	—	29.05	»

Das α-Phenmethyltriazin ist ziemlich leicht löslich in kaltem Wasser, noch leichter in kaltem Alkohol; ausgiebig löslich in kaltem Aether, reichlich in kaltem Benzol; wenig löslich in heissem Ligroïn. Durch Alkalien wird es aus der wässrigen Lösung ausgeschieden.

Der Geruch ist dem des Phentriazins selbst sehr ähnlich. Die Verbindung siedet nicht ganz ohne Zersetzung bei 250—255°.

Der oben mit »A« bezeichnete unlösliche Rückstand tritt nicht bei jeder Reduction auf. Man reinigt ihn durch öfteres Umkrystallisiren aus Benzol, wobei man schliesslich schneeweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 162° bekommt. Der Stickstoffbestimmung nach ist es die Monoacetylverbindung des Orthoamidophenylhydrazins.

Ber. für $C_6H_4<^{NHNHCOCH_3}_{NH_2}$		Gefunden
N	25.45	25.44 pCt.

Leider hatte ich eine zu geringe Menge von dieser Substanz, um sie ausführlicher zu untersuchen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Universitätslaboratorium Zürich.

---

500. Aug. Bischler und S. Brodsky: Ueber Metanitro- und Parabromorthonitrophenylhydrazin.

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

Metanitrophenylhydrazin wurde wie die entsprechende Orthoverbindung dargestellt. Der Verlauf der Reaction ist ganz ähnlich, nur wurde bei der Reduction des Diazokörpers eine Abweichung bemerkt. Jeder Tropfen des Zinnchlorürs bringt einen röthlichen, flockigen Niederschlag hervor; derselbe nimmt so lange zu, bis ungefähr die Hälfte der Zinnchlorürlösung hinzugegeben ist; dann nimmt er wiederum ab. Wahrscheinlich wird anfangs der Diazokörper durch die Zinnchlorürlösung ausgeschieden und bei weiterem Zusatz reducirt.

Nach beendigter Reduction wird der Niederschlag abgesaugt, ausgewaschen, in viel heissem Wasser gelöst und durch die warme, braune Flüssigkeit Schwefelwasserstoff geleitet. Die vom Schwefelzinn abfiltrirte hellgelbe Lösung scheidet beim Erkalten das salzsaure *m*-Nitrophenylhydrazin in losen, kurzen, durchsichtigen, gelb gefärbten Tafeln aus.

Der Chlorgehalt der exsiccatortrockenen Substanz entspricht der Formel $C_6H_4(NO_2)NHNH_2, HCl$.

	Berechnet	Gefunden
Cl	18.73	18.80 pCt.

Das salzsaure Salz ist in der Kälte wenig löslich in Wasser und Alkohol, leicht in der Wärme; in concentrirter Salzsäure ist es auch in der Wärme nur spärlich löslich. Aus der Fehling'schen Lösung wird schon in der Kälte Kupferoxydul ausgeschieden; beim Erwärmen wird auch ammoniakalische Silbernitratlösung reducirt; ebenso wird Platinchlorid reducirt. Durch Alkalien wird es zersetzt.

Bei verschiedenen Darstellungen wurden Ausbeuten von 50 bis 60 pCt. der Theorie bekommen.

Die Base gewinnt man aus dem salzsauren *m*-Nitrophenylhydrazin, indem man dasselbe mit Natriumacetat zersetzt. Aus Alkohol krystallisirt bildet sie feine, kanariengelbe, faserige Nädelchen vom Schmelzpunkt 93°.

Ber. für $C_6H_7N_3O_2$		Gefunden I.	II.	
C	47.06	47.05	—	pCt.
H	4.57	4.75	—	»
N	27.45	—	27.08	»

Das Metanitrophenylhydrazin ist in kaltem Alkohol wenig, leicht in warmem löslich; ebenfalls leicht löslich in warmem Benzol und spärlich in kaltem; schwer löslich in siedendem Wasser. Ferner ist es in der Kälte ausgiebig löslich in Eisessig und in Chloroform.

Die Verbindung zeigt alle Eigenschaften der Hydrazine; sie giebt leicht Condensationsproducte mit Aldehyden und Ketonen.

Schwefelsaures Salz, $(C_6H_4(NO_2)NHNH_2)_2H_2SO_4$.

Wird eine ätherische Lösung der Base mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so scheidet sich sofort ein voluminöser, gelber Niederschlag aus. Derselbe wird aus wenig heissem Wasser umkrystallisirt, aus welchem er sich in Form von gelben Krystalldrusen ausscheidet. Es ist ein Ueberschuss an Schwefelsäure zu vermeiden, da sich das Salz sehr leicht darin löst und sich nicht mehr ausscheidet.

	Berechnet	Gefunden
S	10.52	10.28 pCt.

Das schwefelsaure Salz ist in heissem Wasser und Eisessig leicht löslich, schwer in siedendem Alkohol und unlöslich in Aether und Benzol.

Monoacetylmetanitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHNHCOCH_3$.

Ein Gramm der Base wurde mit überschüssigem Eisessig etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt und das Reactionsproduct aus heissem Wasser umkrystallisirt.

Die Acetylverbindung krystallisirt in goldgelb gefärbten Blättchen vom Schmelzpunkt 145°.

Der Stickstoffgehalt stimmt für obige Formel.

	Berechnet	Gefunden
N	21.54	21.63 pCt.

Die Monoacetverbindung ist in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig ausgiebig löslich, schwerer in kaltem Benzol; reichlich löslich in kochendem Wasser.

Diacetylmetanitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)N-NHCOCH_3$. $COCH_3$

Diese Verbindung wurde aus dem Monoacetkörper oder auch aus der freien Base selbst durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auf 140—150° dargestellt. Die beim Erkalten gallertartig erstarrende Masse wird in Eisessig aufgenommen und durch geeigneten Zusatz von Wasser zur Krystallisation gebracht; es scheiden sich nach ein paar Tagen braun gefärbte, mit einander verbundene viereckige Tafeln aus. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigsäure zeigen sie den Schmelzpunkt 150°.

	Berechnet	Gefunden
N	17.72	17.89 pCt.

Die Diacetylverbindung ist sehr leicht löslich in heissem Wasser und in den übrigen Lösungsmitteln.

Benzoylverbindung, $C_6H_4(NO_2)NHNHCOC_6H_5$.

Metanitrophenylhydrazin wird mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoësäureanhydrid auf 100° erwärmt; das Gemisch schmilzt zu einer rothbraunen Flüssigkeit, welche nach kurzer Zeit erstarrt.

Das Product wird mehrmals mit Wasser ausgekocht; es krystallisirt aus wässrigem Alkohol in gelben, drusenartig vereinigten, prismatischen Nädelchen. Schmelzpunkt 151°.

	Berechnet	Gefunden
N	16.34	16.44 pCt.

Die Monobenzoylverbindung ist schon in kaltem Alkohol, Aether und Eisessig reichlich löslich, unlöslich in Wasser und ausgiebig löslich in heissem Benzol.

Dibenzoylverbindung, $C_6H_4(NO_2)N-NHCOC_6H_5$. COC_6H_5

Ein Gramm der Base wird mit 3 g Benzoësäureanhydrid etwa zwei Stunden auf 160—170° erhitzt; das gelbe Oel wird behufs Entfernung der Benzoësäure mit Sodalösung ausgekocht und mit Wasser gewaschen. Der resultirende schwach gelbliche, krystallinische Körper

krystallisirt aus verdünnter Essigsäure in gelblichen Blättchen. Schmelzpunkt 153°.

	Berechnet	Gefunden
N	11.64	11.74 pCt.

Die Dibenzoylverbindung ist in heissem Alkohol und Benzol leicht löslich; unlöslich in Wasser.

In letzter Zeit wurde vermittelst des Natriumphenylhydrazins bewiesen, dass in dem dibenzoylirten Phenylhydrazin die beiden Säureradicale an zwei Stickstoffatome gebunden sind. Es war von gewissem Interesse, dasselbe auf anderem Wege zu constatiren, und zu diesem Zwecke wurde das Acetyl-*m*-nitrophenylhydrazin benzoylirt, das Benzoyl-*m*-nitrophenylhydrazin acetylirt. Es müsste in beiden Fällen ein und dasselbe Product entstehen, wären die zwei Wasserstoffatome an dem einen Stickstoffatom ersetzt; dagegen erhalten wir zwei verschiedene Körper, wenn die zwei ersetzten Wasserstoffatome an zwei Stickstoffatome gebunden sind. In Wirklichkeit bilden sich zwei verschiedene Verbindungen.

α-Acetyl-*β*-Benzoyl-*m*-Nitrophenylhydrazin,

$$C_6H_4(NO_2)N(COC_6H_5)—NHCOCH_3$$

Die Monoacetylverbindung des *m*-Nitrophenylhydrazins wurde mit einem bedeutenden Ueberschuss Benzoësäureanhydrid im Oelbade auf 160° zwei Stunden lang erhitzt; das braune Oel erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Benzoësäure wurde wie üblich entfernt.

Das erhaltene Product krystallisirt man am besten mehrmals aus Cumol um. Es scheidet sich daraus langsam in kugelartigen, schwach gelbgefärbten Aggregaten aus. Schmelzpunkt 137°.

	Berechnet	Gefunden
N	14.05	14.27 pCt.

Die Verbindung ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in heissem Cumol; in Alkohol und Eisessig ist sie leicht löslich.

α-Benzoyl-*β*-Acetyl-*m*-Nitrophenylhydrazin,

$$C_6H_4(NO_2)N(COCH_3)—NHCOC_6H_5$$

Dieses Derivat wird aus dem Benzoyl-*m*-Nitrophenylhydrazin erhalten, indem man dasselbe mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat unter Rückfluss etwa zwei Stunden erhitzt. Aus dem gallertartig erstarrenden Körper wird das Natriumacetat entfernt und aus Cumol umkrystallisirt.

Die Krystalle bilden wenig gelbliche, kugelige Aggregate. Bei 100° sublimiren sie in Form von irisirenden Nädelchen. Schmelzpunkt 147°.

	Berechnet	Gefunden
N	14.05	14.20 pCt.

Die α-Benzoyl-β-Acetylverbindung ist in warmem Alkohol und Eisessig leicht löslich und unterscheidet sich von dem Isomeren, ausser durch den höheren Schmelzpunkt dadurch, dass sie ausgiebig löslich ist in kochendem Benzol, bedeutend leichter in heissem Cumol und ferner durch die Sublimirbarkeit.

Aethyliden-*m*-Nitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHN:CHCH_3$.

2 g des Metanitrophenylhydrazins wurden mit 1 g Acetaldehyd kurze Zeit erwärmt und das entstandene dunkelrothe Oel in verdünntem warmem Alkohol aufgenommen. Die neue Substanz scheidet sich in fein krystallinischem Zustande von gelber Farbe aus. Schmelzpunkt 98°.

	Berechnet	Gefunden
N	23.47	23.94 pCt.

Dieses Condensationsproduct ist spärlich löslich in heissem Wasser, reichlich in kaltem Alkohol, Benzol und Aether.

Benzyliden-*m*-Nitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHN:CHC_6H_5$.

Wird eine warme alkoholische Lösung des Hydrazins mit Benzaldehyd zusammengebracht, so scheidet sich sofort ein rother krystallinischer Niederschlag aus; derselbe wurde aus kochendem Alkohol umkrystallisirt.

Die sternförmig gruppirten carminrothen Nädelchen schmelzen bei 117—118°.

	Berechnet	Gefunden
N	17.43	17.60 pCt.

Das Benzylidennitrophenylhydrazin löst sich schwer in heissem Alkohol, leicht in heissem Eisessig und Benzol; reichlich in kaltem Aether.

Acetonnitrophenylhydrazin, $C_6H_4(NO_2)NHN:C<^{CH_3}_{CH_3}$.

2 g Metanitrophenylhydrazinchlorhydrat wurden in essigsaurer Lösung mit 1 g Kali und 0.8 g Aceton auf dem Wasserbade erwärmt; nach kurzer Zeit scheidet sich eine reichliche Menge dunkelroth gefärbter Krystallnädelchen aus. Dieselben wurden etliche mal aus wässrigem Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt 112°.

	Berechnet	Gefunden
N	21.76	21.62 pCt.

Der Körper ist in heissem Wasser spärlich löslich, dagegen leicht löslich in warmem Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig.

Acetophenon-*m*-nitrophenylhydrazin,

$$C_6H_4(NO_2)NHN:C<\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}.$$

Dieses Condensationsproduct entsteht leicht, wenn man Metanitrophenylhydrazin in warmer alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Acetophenon zusammenbringt. Es wurde aus Benzol umkrystallisirt und sieht dem Acetonproduct ganz ähnlich. Schmelzpunkt 160°.

	Berechnet	Gefunden
N	16.47	16.58 pCt.

Die Verbindung ist in heissem Alkohol schwer löslich, leichter in Benzol oder Aether.

Das Monobenzilmetanitrophenylhydrazin bildet sich leicht aus den Bestandtheilen. Aus Benzol krystallisirt es in fein krystallinischen, orangegelben Nädelchen. Schmelzpunkt 158°.

	Berechnet	Gefunden
N	12.17	12.28 pCt.

Die Substanz ist in heissem Alkohol und Aether spärlich löslich und ausgiebig in warmem Benzol.

Metanitrophenylizindioxyweinsäure scheidet sich als dicker orangegelber, krystallinischer Brei aus, sobald man ein Molekül dioxyweinsaures Natrium, dasselbe in wässriger Lösung mit Salzsäure versetzt, mit einem Molekül Metanitrophenylhydrazinchlorhydrat zusammenbringt. Schmilzt unter Braunfärbung bei 175°.

	Berechnet	Gefunden
N	14.95	15.10 pCt.

Nimmt man zwei Moleküle vom salzsauren Metanitrophenylhydrazin auf ein Molekül dioxyweinsaures Natrium, so ist der Verlauf der Reaction derselbe; der mikrokrystallinische, gelbe Niederschlag stellt aber die Metanitrodiphenylizindioxyweinsäure dar. Der Schmelzpunkt ist schwer zu bestimmen; er liegt bei 200°.

	Berechnet	Gefunden
N	20.19	20.35 pCt.

Beide Körper sind in heissem Wasser, Alkohol, Benzol und Eisessig nur wenig löslich.

Wird Acetessigäther mit der warmen alkoholischen Lösung von *m*-Nitrophenylhydrazin zusammengebracht, so färbt sich das Gemisch röthlich; Wasser scheidet ein Oel aus, das nach kurzer Zeit erstarrt.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in gelbrothen Blättchen. Schmelzpunkt 117°.

	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)NHN:C<^{CH_3}_{CH_2COOC_2H_5}$	Gefunden
N	15.85	16.01 pCt.

Das Condensationsproduct ist spärlich löslich in heissem Wasser, sehr leicht löslich in den anderen warmen Lösungsmitteln.

Metanitrodiphenylsulfosemicarbazid entsteht beim Erwärmen der alkoholischen Lösung eines Moleküls Nitrophenylhydrazin und eines Moleküls Phenylsenföl. Die kugligen, dunkelgelben Aggregate schmelzen bei 146—147°.

	Berechnet für $C_6H_4(NO_2)NHNHCSNHC_6H_5$	Gefunden
N	19.46	19.44 pCt.

Die Sulfoverbindung ist in heissem Alkohol leicht löslich, dagegen schwer in Benzol und Eisessig.

Ueber die Reduction des Metanitrophenylhydrazins.

Versuche, die Metanitrobase durch Zinnchlorür oder Natriumamalgam zum Amidokörper zu reduciren, hatten keinen Erfolg. Es bildet sich dabei vielmehr das Metaphenylendiamin. Schmelzpunkt der dargestellten Diacetverbindung 185°.

Ein etwas besseres Resultat bekamen wir bei der Reduction des Acetylmetanitrophenylhydrazins. Die Reduction wurde mit Natriumamalgam in saurer alkoholischer Lösung vorgenommen. Der gewonnene Körper konnte nicht in reinem Zustande erhalten werden, deshalb wurde er mit Eisessig gekocht. Aus verdünnter Essigsäure krystallisirt die acetylirte Verbindung in Form von kleinen, dicken, dunkelgelben Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 150—151°.

	Ber. für $C_6H_4<^{NHCOCH_3}_{NHNHCOCH_3}$	Gefunden
N	20.29	20.55 pCt.

Versuche, das Paranitrophenylhydrazin zu gewinnen, haben trotz aller Mühe kein positives Resultat ergeben.

Zu der Diazoverbindung des Paranitranilins in salzsaurer Lösung wurde Zinnchlorür tropfenweise unter guter Kühlung hinzugegeben; zuerst scheidet sich ein dicker Niederschlag aus (wahrscheinlich der Diazokörper), der bei weiterem Zusatz von Zinnchlorür unter Stickstoffentwickelung sich zersetzt. Trägt man umgekehrt die Diazochloridlösung in Zinnchlorürlösung ein, so ist das Resultat dasselbe.

Die Reactionsflüssigkeit wurde zur Trockene verdampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen und mit Schwefelwasserstoff vom Zinn befreit. Beim Alkalischmachen scheidet sich ein Niederschlag aus, der aus viel Wasser in gelben Nädelchen krystallisirt. Nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol, Benzol und Wasser zeigen sie

den Schmelzpunkt 137°, um 10° niedriger als der Schmelzpunkt des Paraphenylendiamins. Der Stickstoffgehalt stimmt auch für diesen Körper.

	Berechnet	Gefunden
N	25.92	25.32 pCt.

Parabromorthonitrophenylhydrazin, $C_6H_3Br(NO_2)NHNH_2$.

Das Parabromnitrophenylhydrazin wurde genau nach der Vorschrift für das *o*- und *m*-Nitrophenylhydrazin gewonnen. Der Verlauf der Reaction ist ganz derselbe, wie bei dem Metanitroproduct.

Das salzsaure Salz ist in warmem Wasser leicht löslich und scheidet sich aus demselben in gelblich rothen Nädelchen aus.

Ber. für $C_6H_3Br(NO_2)NHNH_2$, HCl		Gefunden
Cl + Br	42.87	42.75 pCt.

Wird die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit essigsaurem Natrium versetzt, so scheidet sich ein dunkelrother, voluminöser Niederschlag aus. Aus Benzol krystallisirt derselbe in dunkelrothen, seideglänzenden Fasern. Schmelzpunkt 130°.

	Berechnet für $C_6H_3Br(NO_2)NHNH_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	42.85	42.71	— pCt.
H	2.68	2.83	— »
N	18.10	—	18.25 »

Das Parabromorthonitrophenylhydrazin ist in kaltem Wasser unlöslich, schwer löslich in heissem; es ist ausgiebig löslich in kaltem Alkohol und Aether, leicht löslich in heissem Eisessig und Benzol.

Silbernitrat- und Platinchloridlösung wird durch die Base leicht reducirt.

Schwefelsaures Salz, $(C_6H_3Br(NO_2)NHNH_2)_2H_2SO_4$.

Die alkoholische Lösung der Base wurde mit Schwefelsäure versetzt, wobei sich das Salz in Form eines mikrokrystallinischen, röthlichen Pulvers ausschied. Dasselbe ist in kaltem Alkohol und Benzol wenig löslich, in heissem Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
S	5.70	5.47 pCt.

Ameisensäureverbindung, $C_6H_3Br(NO_2)NHNHCHO$.

Gleiche Menge der Base und Ameisensäure wurden eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt. Das braungefärbte Reactionsproduct krystallisirt aus Alkohol in hellgelben, feinen, zusammengeballten Nädelchen. Schmelzpunkt 191°.

	Berechnet	Gefunden
N	16.15	16.29 pCt.

Die Formylverbindung ist in heissem Alkohol und Benzol reichlich löslich.

Acetylverbindung, $C_6H_3Br(NO_2)NHNHCOCH_3$.

Dargestellt mit Eisessig. Aus Eisessig krystallisirt sie in seideglänzenden, dünnen, citronengelben Nädelchen, Schmelzpunkt 173°. Das Acetylderivat ist spärlich löslich in kaltem Benzol und Eisessig, mehr in Alkohol, in diesen warmen Flüssigkeiten leicht löslich.

	Berechnet	Gefunden
N	15.33	15.64 pCt.

Benzoylverbindung, $C_6H_3Br(NO_2)NHNHCOC_6H_5$.

Dargestellt aus der Bromnitrobase mit Benzoësäureanhydrid bei 130°. Die gelbe krystallinische Reactionsmasse wird zuerst von der Benzoësäure befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Grosse, stark glänzende, goldgelbe Blätter. Schmelzpunkt 185°.

	Berechnet	Gefunden
N	12.50	12.61 pCt.

Die Benzoylverbindung wird von Alkohol, Aether und Benzol in der Kälte schwer, reichlich beim Erwärmen aufgenommen.

Das Parabromorthonitrophenylhydrazin reagirt leicht mit Aldehyden und Ketonen.

Die Benzylidenverbindung krystallisirt aus Alkohol in feuerrothen, voluminösen Nadeln vom Schmelzpunkt 207°.

	Berechnet für $C_6H_3Br(NO_2)NHN:CHC_6H_5$	Gefunden
N	13.12	13.10 pCt.

Das Condensationsproduct mit Acetophenon hat dasselbe Aussehen und schmilzt bei 148°.

	Berechnet für $C_6H_3Br(NO_2)NHN:C.(CH_3)C_6H_5$	Gefunden
N	12.57	12.87 pCt.

Parabromorthonitrodiphenylsemicarbazid, $C_6H_3Br(NO_2)NHNHCSNHC_6H_5$.

Werden gleiche Moleküle von der Base und Phenylsenföl in alkoholischer Lösung zummengebracht, so scheidet sich sofort ein dicker mikrokrystallinischer, gelbrother Niederschlag aus, den man nur schwer umkrystallisiren kann. Schmelzpunkt des rohen Products 160—164°.

	Berechnet	Gefunden
N	15.39	15.26 pCt.

Die Verbindung ist spärlich löslich in Alkohol und Eisessig in der Kälte, leicht in der Wärme; in Aether und in Benzol weniger als in Alkohol löslich.

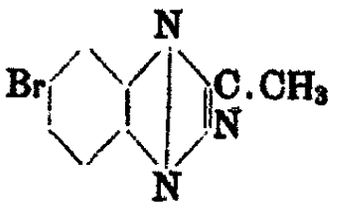
Parabrom-α-phentriazin,

Beim Reduciren der Formylverbindung des Parabromorthonitrophenylhydrazins mit Natriumamalgam und Eisessig in alkoholischer Lösung unter Kühlung entsteht der obengenannte Körper. Um ihn rein zu gewinnen, wird der Alkohol abgedunstet, der Rückstand in wenig Wasser aufgenommen, mit Ferricyankalium oxydirt, von Unreinheiten abfiltrirt und mit viel concentrirtem Alkali versetzt. Es scheidet sich ein schmutzig brauner Körper aus, den man durch Leinwand abfiltrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Er krystallisirt in canariengelben, voluminösen, feinen Nädelchen.

Ber. für $C_6H_3BrN_3CH$		Gefunden I.	II.	
C	40.00	39.92	—	pCt.
H	1.90	2.31	—	»
N	20.00	—	20.25	»

Das Bromphentriazin ist spärlich löslich in kaltem Wasser, ausgiebig in heissem. Durch concentrirtes Alkali wird die Base aus der Lösung vollständig ausgeschieden. In den übrigen Lösungsmitteln auch in der Kälte leicht löslich. Sie Salze sind in Wasser leicht löslich.

Das Bromphentriazin besitzt denselben Alkaloïdgeruch, wie das Phentriazin selbst.

Parabrom-α-phenmethyltriazin, 

Diese Base wurde aus dem Acetylparabromorthonitrophenylhydrazin genau so dargestellt, wie die anderen drei bis jetzt bekannten Phentriazine. Die bei dem oben beschriebenen Producte angewandte Reinigungsmethode wird auch hier gebraucht. Aus Wasser krystallisirt die Verbindung in goldgelben, voluminösen Blättchen. Schmelzpunkt 115°. Der Geruch ist der des Phentriazins.

Berechnet für obige Formel		Gefunden	
C	42.85	42.71	pCt.
H	2.68	2.83	»

Das Bromphenmethyltriazin ist in kaltem Wasser wenig löslich, leicht in heissem; leicht löslich in Aether, Benzol, Alkohol und Eisessig.

Die Ausbeute an Phentriazinproduct ist nur gering.

Universitätslaboratorium Zürich.

501. Emil Bucher: Ueber *p*-Methylbenzil und über Benzilparacarbonsäure.

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

Im Anschluss an die Untersuchungen über Diphtalylsäure und Benzilorthocarbonsäure habe ich auf Veranlassung von Herrn Professor Graebe es unternommen, das von C. Mann im hiesigen Laboratorium[1]) dargestellte *p*-Methyldesoxybenzoïn, $C_6H_5CH_2 . CO . C_6H_4CH_3$ in das entsprechende Methylbenzil und in Benzilparacarbonsäure zu verwandeln. Da beim directen Oxydiren nach Mann das Methyldesoxybenzoïn gespalten wird, so habe ich die Oxydation desselben mit Hülfe der Bromderivate ausgeführt. Bei der Einwirkung von Brom habe ich vier Substitutionsproducte erhalten:

$$C_6H_4 . CHBr . CO . C_6H_4 . CH_3,$$
$$C_6H_4 . CBr_2 . CO . C_6H_4 . CH_3,$$
$$C_6H_4 . CBr_2 . CO . C_6H_4 . CBr_2H,$$
$$C_6H_4 . CBr_2 . CO . C_6H_4CBr_3.$$

Aus denselben wurden folgende Verbindungen gewonnen:

$C_6H_4 . CO . CO . C_6H_4 . CH_3$, *p*-Methylbenzil,

$C_6H_4 . CBr_2 . CO . C_6H_4 . CO_2H$, Dibromdesoxybenzoïn-*p*-carbonsäure,

$C_6H_4 . CO . CO . C_6H_4 . CO_2H$, Benzil-*p*-carbonsäure.

Das *p*-Methylbenzil entsteht aus dem Dibromdesoxybenzoïn beim Erhitzen mit Wasser auf 180° und bildet ein schön gelb gefärbtes Oel, welches in einer Kältemischung erstarrt, aber bei gewöhnlicher Temperatur wieder flüssig wird.

Die Benzil-*p*-carbonsäure bildet sich aus obigem Pentabromdesoxybenzoïn durch Erhitzen mit Wasser auf 160° und krystallisirt in farblosen Blättchen, welche bei 280—300° ohne zu schmelzen sich zersetzen. Bei Versuchen, diese Benzilcarbonsäure direct durch Erhitzen von Methyldesoxybenzoïn mit 10 Atomen Brom und Wasser auf 160° darzustellen, wurde die Säure, $C_6H_5 . CBr_2 . CO . C_6H_4 . CO_2H$, erhalten. Sie entsteht ferner beim Erwärmen des obigen Dibromdesoxybenzoïns mit 6 Atomen Brom und Wasser auf 160°. Die Säure bildet gelbe Nadeln, welche bei 218° schmelzen.

---

[1]) Aus der Dissertation des Herrn C. Bucher theile ich nur in allgemeinen Umrissen die erhaltenen Resultate mit, da die Arbeit in meinem Laboratorium weiter geführt wird und ich es für richtiger halte, erst nachdem die Untersuchung zu einem gewissen Abschluss gelangt ist, sämmtliche Beobachtungen in einer Abhandlung zusammenzustellen. C. Graebe.

Beim Erhitzen mit Wasser bis auf 180° wurde sie nicht verändert, als aber die berechnete Menge Magnesia hinzugefügt und die Temperatur auf 190° gesteigert wurde, verwandelte sich die bromhaltige Säure zum Theil in Benzilcarbonsäure.

Genf, Universitätslaboratorium.

---

502. Rob. Mauzelius: Ueber die 1, 5-Jodnaphtalinsulfonsäure.

(Eingegangen am 30. October.)

Beim Eintragen von α-Diazonaphtalinsulfonsäure in erwärmte, wässerige Jodwasserstoffsäure (von etwa 40 pCt.) erhält man die 1-, 5-Jodnaphtalinsulfonsäure leicht in guter Ausbeute. Sie wird durch Ueberführen in Chlorid und Umkrystallisiren desselben gereinigt.

Die freie Säure, $C_{10}H_6JSO_3H + 2H_2O$, durch Erhitzen des reinen Chlorids mit Wasser bis 150° erhalten, krystallisirt in fast farblosen Tafeln, die bei 129° schmelzen. Leicht löslich in Wasser.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3H + 2H_2O$
J	24.36	24.30 pCt.
H_2O	9.72	9.73 »

Das Kaliumsalz, $C_{10}H_6JSO_3K + H_2O$, bildet glänzende Blätter, die in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3K + H_2O$
K	9.73	10.04 pCt.
H_2O	4.71	4.62 »

Das Ammoniumsalz, $C_{10}H_6JSO_3H_4N$, gleicht dem Kaliumsalz.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3H_4N$
H_3N	4.73	4.87 pCt.

Das Natriumsalz, $C_{10}H_6JSO_3Na + H_2O$. Undeutliche Nädelchen. Schwer löslich.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3Na + H_2O$
Na	6.22	6.12 pCt.
H_2O	4.82	4.81 »

Das Silbersalz, $C_{10}H_6JSO_3Ag$, kleine glänzende Blätter, in etwa 150 Theilen kaltem Wasser löslich.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3Ag$
Ag	24.26	24.48 pCt.

Das Calciumsalz, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Ca + 2H_2O$, bildet glänzende Schuppen, schwer löslich in Wasser.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_6JSO_3)_2Ca + 2H_2O$
Ca	5.39	5.39 pCt.
H_2O	4.89	4.85 »

Das Baryumsalz, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Ba + H_2O$, bildet kleine Schuppen in etwa 430 Theilen kaltem und 100 Theilen kochendem Wasser löslich.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_6JSO_3)_2Ba + H_2O$
Ba	16.74	16.69 pCt.
H_2O	2.24	2.19 »

Das Magnesiumsalz bildet kleine schwerlösliche Nädelchen.

Das Zinksalz, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Zn + 6H_2O$, glänzende Schuppen, ziemlich schwer löslich.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_6JSO_3)_2Zn + 6H_2O$
Zn	7.73	7.78 pCt.
H_2O	12.89	12.87 »

Das Kupfersalz, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Cu + 4H_2O$, bildet undeutliche grünlich-weisse Nädelchen. Schwer löslich.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_6JSO_3)_2Cu + 4H_2O$
Cu	7.88	7.90 pCt.
H_2O	9.31	8.99 »

Das Bleisalz, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Pb + 4H_2O$, ist schwer löslich. Verliert beim Stehen an der Luft leicht 2 Moleküle Wasser.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_6JSO_3)_2Pb + 4H_2O$
Pb	21.79	21.90 pCt.
H_2O	7.12	7.62 »

Das Mangansalz, $(C_{10}H_6JSO_3)_2Mn + 4H_2O$, ist undeutlich krystallinisch, schwer löslich.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{10}H_6JSO_3)_2Mn + 4H_2O$
Mn	6.76	6.94 pCt.
H_2O	8.77	9.08 »

Der Methylester krystallisirt aus Alkohol in Prismen. Leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer in kaltem Alkohol. Schmelzpunkt 59 — 60°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3CH_3$
C	38.13	37.94 pCt.
H	2.97	2.59 »
J	36.16	36.46 »
S	9.25	9.21 »

Der Aethylester krystallisirt aus Alkohol in sechsseitigen Tafeln. Leicht löslich in Chloroform, Aether und Benzol. Schmelzpunkt 74°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3C_2H_5$
C	39.55	39.79 pCt.
H	3.24	3.04 »
J	35.25	35.25 »
S	9.13	8.86 »

Der normale Propylester krystallisirt aus Alkohol in farblosen Tafeln vom Schmelzpunkt 67°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3C_3H_7$
C	41.38	41.50 pCt.
H	3.70	3.46 »
J	33.69	33.74 »
S	8.74	8.53 »

Der Isopropylester krystallisirt aus Isopropylalkohol in langen Prismen, die bei 90° schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3CH(CH_3)_2$
C	41.53	41.50 pCt.
H	3.69	3.46 »
J	33.47	33.74 »
S	8.74	8.53 »

Das Chlorid wird in heissem Eisessig, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroïn schwer gelöst. Krystallisirt aus Chloroform beim freiwilligen Verdunsten in grossen monoklinen Prismen, die mit dem entsprechenden Chlornaphtalinsulfonsäurechlorid isomorph sind. Schmelzpunkt 114°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_2Cl$
C	33.80	34.06 pCt.
H	1.79	1.70 »
J+Cl	45.74	46.07 »

Das Bromid krystallisirt aus Benzol und Chloroform in kurzen Prismen, die bei 153° schmelzen.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_2Br$
J+Br	52.22	52.11 pCt.

Das Amid krystallisirt aus heissem Alkohol in kleinen glänzenden Schuppen vom Schmelzpunkte 239°.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6JSO_3NH_2$
J	37.94	38.09 pCt.
N	4.33	4.22 »

Zuletzt erlaube ich mir, die in einer vorigen Mittheilung[1]) aufgestellte Tabelle über die Schmelzpunkte von den Derivaten der 1.5-Halogennaphtalinsulfonsäuren zu vervollständigen:

1.5-Naphtalinsulfonsäure	Chlor-	Brom-	Jod-	Fluor-
Chlorid	95°	95°	114°	123°
Bromid	110°	116°	153°	145°
Amid	226°	232°	239°	197°
Methylester	—	77°	59°	118°
Aethylester	46°	51°	74°	79°
Normaler Propylester	—	57°	67°	—
Isopropylester	—	74°	90°	—
$C_{10}H_6{<}^{Cl}_{R}$	107°	115°	—	32°

Upsala. Universitäts-Laboratorium.

---

503. Nicolaus Zelinsky: Ueber zwei isomere symmetrische Dimethylglutarsäuren.

(Eingegangen am 30. October.)

Die Frage über die Isomerie der gesättigten Verbindungen, die structuridentisch sind, gewinnt immer mehr an Interesse. Zu solchen Verbindungen gehören unter anderem die symmetrisch substituirten Bernsteinsäuren, Hydro- und Isohydrobenzoïne und andere. Die Structur dieser Verbindungen wird durch eine symmetrische Formel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen, die unmittelbar verbunden sind, ausgedrückt. Vom theoretischen Standpunkte aus erschien es mir von einigem Interesse zu sein, eine solche Verbindung auf syn-

[1]) Diese Berichte XXII, 1845.

thetischem Wege durchzuführen, die eine symmetrische Formel mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen darstellend sich von den oben erwähnten Verbindungen dadurch unterschieden, dass die asymmetrischen Kohlenstoffatome nicht unmittelbar verbunden, sondern zwischen ihnen, angenommen, eine oder mehrere Methylengruppen vorhanden wären. Demnach bestand die Frage darin, ob eine unmittelbare Verbindung der asymmetrischen Kohlenstoffatome durchaus nothwendig sei, damit die gleichartig construirten chemischen Moleküle sich in zwei oder vielleicht auch mehreren isomeren Modificationen äusserten. Behufs Synthese einer solchen Verbindung ging ich vom Natriumcyanpropionsäureäther[1]) und Methylenjodid aus, wobei die Ingredenzien nach folgender Gleichung genommen wurden:

$$CN\cdot\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{C}}\cdot\boxed{Na+J}\,CH_2\,\boxed{J+Na}\cdot\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{C}}\cdot CN = CN\cdot\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{C}}\cdot CH_2\cdot\overset{\overset{CH_3}{|}}{\underset{\underset{CO_2C_2H_5}{|}}{C}}\cdot CN + 2\,NaJ.$$

Die Reaction wurde unter folgenden Bedingungen ausgeführt: eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol (1 Theil Natrium auf 8 Theile Alkohol) wurde zu α-Cyanpropionsäureäther mit einem Siedepunkt 195—200° C. hinzugefügt. Die Ersetzung des Wasserstoffs durch Natrium im α-Cyanpropionsäureäther geht sehr leicht vor sich und unter beträchtlicher Wärmeentwickelung, so dass die Mischung mit Wasser abgekühlt werden muss. Nach Hinzufügen des Alkoholates zu der alkoholischen Lösung des Natriumcyanpropionsäureäthers wurde auf einmal die ganze Menge des Methylenjodids hinzugesetzt. Das letztere fällt anfangs auf den Boden des Kolbens, löst sich aber nachher allmählig bei häufigem Umschütteln, wobei Wärme frei wird und eine Ausscheidung von Natriumjodid zu bemerken ist. Um die Reaction zu Ende zu führen, wurde das Gemisch einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Der Ueberschuss von Alkohol wurde abdestillirt und zum Reactionsproduct Wasser zugesetzt; hierbei schied sich ein schweres öliges Product ab, welches, behufs Beseitigung des nicht an der Reaction theilgenommenen Methylenjodids und α-Cyanpropionsäureäthers, mit den Wasserdämpfen übergetrieben wurde. Das gesuchte Substitutionsproduct ist schwer mit Wasserdämpfen flüchtig und bleibt der Hauptmasse nach im Kolben zurück. Dieses Oel wurde mit Aether extrahirt und nach Entfernen des letzteren, ein Theil dieses schweren ölartigen Productes einer Destillation bei gewöhnlichem Drucke, ein anderer in luftverdünntem Raume unterworfen. Bei gewöhnlichem Drucke siedet dieses Oel fast ohne Zersetzung bei 282—288° C., bei 10—12 mm geht es ohne Rest bei

[1]) Diese Berichte XXI, 3162.

165—170° C. über. Zwei Stickstoffbestimmungen nach Dumas haben gezeigt, dass dieses ölartige Product gegen 12 pCt. Stickstoff enthält, während für den symmetrischen Dimethyldicyanglutarsäureäther die Theorie 10.85 pCt. erfordert. Die Ausbeute an ölartigen Product beträgt ungefähr die Hälfte des angewandten α-Cyanpropionsäureäthers.

Ohne dieses Product weiter zu reinigen, da häufige Destillation eine merkliche Zersetzung der Substanz verursacht, unterwarf ich es directer Verseifung mit Salzsäure. Zur Verseifung wurden 5 g dieses Oeles genommen. Nach zehn- bis zwölfstündiger Erhitzung mit Salzsäure mittlerer Stärke war die Verseifung zu Ende und nach dem Erkalten schieden sich Krystalle ab, die nach ihrem Habitus an symmetrische Dimethylbernsteinsäure erinnern. Aus heissem Wasser umkrystallisirte Krystalle ergaben einen Schmelzpunkt 113—114° C. Aus 5 g Oel wurden 2.5 g Säure erhalten. Die Analyse ergab:

0.1291 g Substanz gaben bei Verbrennung 0.2503 g Kohlensäure und 0.0897 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $C_7H_{12}O_4$
C	52.85	52.50 pCt.
H	7.72	7.50 »

Das Silbersalz dieser Säure wurde aus dem Ammoniumsalz durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat erhalten und setzte sich als weisser Niederschlag ab, der in Wasser unlöslich ist. Das Salz wurde gut mit Wasser gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

0.1835 g Silbersalz gaben 0.1052 g Silber.

	Versuch	Theorie für $C_7H_{10}Ag_2O_4$
Ag	57.33	57.75 pCt.

Auf Grund dieser Daten ergiebt sich, dass die von mir erhaltene Säure wirklich die gesuchte symmetrische Dimethylglutarsäure darstellt, deren Bildung bei Verseifung des symmetrischen Dimethyldicyanglutarsäureäthers man sich in folgender Weise veranschaulichen kann:

$$\begin{array}{l} CH_3 \qquad\qquad CH_3 \\ CN.C.CH_2\text{——}C.CN + 6H_2O \\ COOC_2H_5 \quad COOC_2H_5 \end{array}$$

$$= \begin{array}{l} CH_3 \qquad CH_3 \\ CH.CH_2.CH + 2NH_3 + 2CO_2 + 2C_2H_6O. \\ COOH \quad COOH \end{array}$$

Vorausgesetzt, dass diese symmetrische Dimethylglutarsäure mit dem Schmelzpunkt 113—114° eine Mischung von zwei isomeren Säuren darstellt, von denen eine einen höheren, die andere einen niedrigeren Schmelzpunkt haben könnte, stellte ich noch gegen 10 g des symmetrischen Dimethyldicyanglutarsäureäthers dar und aus letzterem durch

Verseifung und Abspaltung der Kohlensäure — 'Dimethylglutarsäure, welche nach Erkalten der sauren wässerigen Lösung sich in Gestalt einer reinen krystallinischen Masse ausschied, die diesmal einen Schmelzpunkt von 118—120° C. zeigte.

Auf diese Weise wurde bei der zweiten Bereitung eine Säure mit etwas höherem Schmelzpunkte erhalten, was einerseits zeigte, dass die Säure, die bei Verseifung des Dimethyldicyanglutarsäureäthers erhalten wird, eine Mischung zweier Isomeren darstellt, von denen diesmal in den ausgeschiedenen Krystallen das Isomere mit höherem Schmelzpunkte dominirte.

Und in der That durch fractionirte Krystallisation gelang es, aus der gesammten Menge der symmetrischen Dimethylglutarsäure zwei isomere Modificationen auszuscheiden: die eine mit Schmelzpunkt 102—104°, die andere — 128°. Diese isomeren symmetrischen Dimethylglutarsäuren dank ihres verhältnissmässig geringen Unterschiedes in ihren Schmelzpunkten besitzen eine fast gleiche Löslichkeit in Wasser, weshalb sie recht schwer von einander zu scheiden sind.

I. Analyse der bei 102—104° schmelzenden Säure: 0.1366 g Substanz gaben 0.2605 g Kohlensäure und 0.0920 g Wasser.

II. Analyse der bei 128° schmelzenden Säure: 0.1175 g Substanz gaben 0.2269 g Kohlensäure und 0.0801 g Wasser.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_7H_{12}O_4$
C	52.00	52.66	52.50 pCt.
H	7.49	7.57	7.50 »

Die Silbersalze dieser isomeren Säuren wurden in üblicher Weise dargestellt; sie sind ziemlich beständig und ändern sich beim Erhitzen bis 100° nicht.

Die Bestimmung des Metalls, Kohlenstoffs und Wasserstoffs in den Silbersalzen ergab folgende Zahlen:

I. 0.1711 g des Salzes der Säure 102—104° gaben 0.0983 g Silber.

II. 0.2164 g des Salzes der Säure 102—104° gaben bei der Verbrennung 0.1773 g Kohlensäure, 0.0538 g Wasser und 0.125 g Silber.

III. 0.1985 g des Salzes der Säure 128° gaben 0.1142 g Silber.

IV. 0.2964 g des Salzes der Säure 128° gaben bei der Verbrennung 0.2442 g Kohlensäure, 0.0738 g Wasser und 0.1712 g Silber.

	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.	Theorie für $C_7H_{10}Ag_2H_4$
C	—	22.34	—	22.47	22.46 pCt.
H	—	2.76	—	2.76	2.67 »
Ag	57.45	57.76	57.53	57.76	57.75 »

Auf Grund dieser Ergebnisse unterliegt es also keinem Zweifel, dass die symmetrische Dimethylglutarsäure in zwei isomeren

Modificationen existirt. Gegenwärtig bin ich mit dem Studium dieser interessanten Säuren und ihrer verschiedenen Derivate wie auch mit dem unter gewissen Bedingungen theoretisch möglichen Uebergange eines Isomeren in das andere beschäftigt.

Gleichzeitig erlaube ich mir noch hinzuzufügen, dass gemeinschaftlich mit Hrn. M. Feldmann uns die Synthese der symmetrischen Diphenylglutarsäure gelungen ist. Das Nitril dieser Säure entsteht in guter Ausbeute und bildet sehr schöne, messbare Krystalle, die dem rhombischen System angehören, wenn man zwei Moleküle Benzylcyanid auf ein Molekül Methylenjodid unter Anwendung von Victor Meyer's Natronmethode [1]) einwirken läßt. Ob die symmetrische Diphenylglutarsäure auch in zwei Modificationen existirt, soll weitere Untersuchung entscheiden.

Weiter ist Hr. A. Witschichin gegenwärtig auf meine Veranlassung mit der Synthese der symmetrischen Dimethyladipinsäure beschäftigt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate sprechen durchaus dafür, dass diese Säure auch zwei Isomere ergiebt. Ueber diese unsere Versuche hoffen wir demnächst eine ausführliche Mittheilung machen zu können.

Odessa. Organisches Laboratorium der Universität.

---

504. A. Hantzsch: Umwandlung von Derivaten des Pentamethylens in solche des Benzols, Pyridins und Thiophens.

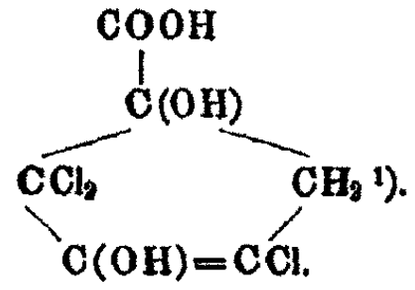
(Eingegangen am 22. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Zusammenfassung der in Folgendem mitzutheilenden Reactionen unter dem obigen Titel könnte vielleicht die Erwartung hervorgerufen werden, dass drei allgemein gültige, innerhalb weiter Grenzen anwendbare Umsetzungen entdeckt worden seien; daher mag von vornherein bemerkt werden, dass es sich nur um drei vereinzelte Beobachtungen handelt. Dieselben stehen auch unter einander nur in losem Zusammenhang; gemeinsam ist ihnen eigentlich nur, dass sie noch weniger Analogien zu bekannten Reactionen aufweisen, daher gewissermaassen zufällig aufgefunden wurden, und dass sie sich ebenso leicht und glatt vollziehen, als sie sich schwierig und gezwungen auf rationelle Weise formuliren und erklären lassen.

---

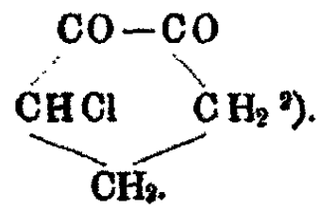
[1]) Ann. Chem. Pharm. 250, 123.

Von sämmtlichen bisher bekannten Pentamethylenderivaten sind es nur zwei, welche in dem angedeuteten Sinne zu reagiren vermögen, und zwar gehören beide zu den Spaltungsproducten des Phenols durch Chlor in alkalischer Lösung. Das erste ist die ursprüngliche Säure $C_6H_5Cl_3O_4$, deren Constitution von mir unzweideutig bestimmt worden ist als Trichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure,



In derselben lässt sich das bei ihrer Bildung aus Phenol als Carboxyl abgesonderte Kohlenstoffatom des C_6-Ringes dem C_5-Ringe als Carbonyl wieder einfügen: sie liefert nämlich durch geeignete Behandlung erst ein bisher noch nicht bekanntes Hexamethylenderivat, und sodann vermittels des letzteren nicht anderes als Chlorbromanilsäure.

Das zweite Pentamethylenderivat ist das aus obiger Carbonsäure indirect zu erhaltende chlorirte 1,2-Diketopentamethylen,



Die Reactionsfähigkeit desselben ist fast noch auffallender; es wird nämlich durch Ammoniak in Chlorpyridin, und durch Schwefelwasserstoff in Thiophenaldehyd verwandelt.

1. Die Umwandlung der Trichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure in Chlorbromanilsäure

vollzieht sich, wie oben bereits angedeutet, in zwei Phasen; zuerst wird aus der Säure durch Brom eine bromhaltige Substanz erzeugt, welche man am einfachsten als ein Substitutionsproduct auffassen könnte, welche indess ganz anders constituirt ist. Dieses Bromderivat wird durch Erwärmen mit Natriumcarbonat ganz glatt in Chlorbromanilsäure übergeführt.

Die Einwirkung des Broms auf Trichlorpentendioxycarbonsäure, $C_6H_5Cl_3O_4$, ist bereits früher oberflächlich studirt worden; es wurde gefunden, dass Brom und Wasser bei gewöhn-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1238.

[2]) Diese Berichte XXII, 1262.

licher Temperatur nicht wirken, bei 130° dagegen die Säure in Kohlensäure, Oxalsäure und unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton, $CCl_2Br.CO.CBr_3$ spalten. Viel weniger tief eingreifend ist die Reaction, wenn man das Gemisch kurze Zeit bei 90—100° im Einschmelzrohre digerirt; alsdann entsteht ein Körper $C_6H_8BrCl_3O_6$, den man einfach als ein Dihydrat $C_6H_4BrCl_3O_4 + 2H_2O$ vom Typus der ursprünglichen Säure betrachten könnte. Ein genaues Einhalten der Mengenverhältnisse von Säure, Brom und Wasser ist zu dessen Bildung nicht erforderlich; meist wurden die Röhren mit 1 Th. Säure, 5 Th. Brom und dem gleichen Volum Wasser beschickt, und einige Minuten lang in siedendem Wasser erhitzt. Aus dem erkalteten Rohrinhalt krystallisirt, nachdem das überflüssige Brom grösstententheils abgedunstet ist, und zwar, von einer ganz geringen Menge eines heftig riechenden Oeles, wohl eines halogenisirten Acetons, abgesehen, in quantitativer Ausbeute, die Verbindung $C_6H_8Cl_3BrO_6$.

Dieselbe krystallisirt in schön ausgebildeten, kurzen Säulen von quadratischem Querschnitte, welche sich durch grossen Glanz auszeichnen und bei 87° schmelzen; sie ist im Gegensatze zu der bromfreien Muttersubstanz in Wasser ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Alkohol und Aether.

Die Analyse des lufttrockenen Körpers ergab:

Ber. für $C_6H_8Cl_3BrO_6$		Gefunden	
C	19.9	20.2 —	pCt.
H	2.2	1.9 —	»
Cl	29.3	— 30.1	»
Br	22.1	— 22.2	»

Die Verbindung ist ein Hydrat; sie verliert über Schwefelsäure rasch 1 Mol. Wasser.

	Ber. für 1 Mol.	Gefunden
H_2O	5.0	4.9 pCt.

Ein zweites Wassermolekül wird sehr langsam, ebenfalls über Schwefelsäure ausgetrieben; ein drittes, welches man nach der später zu begründenden Structurformel noch annehmen könnte, ist dagegen nicht direct zu bestimmen.

Die entwässerte Substanz lässt sich auch durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform erhalten; sie bildet schiefe Säulen mit hexagonalem Querschnitte und schmilzt bei 136°.

Die Ueberführung der Verbindung $C_6H_8Cl_3BrO_6$ in Chlorbromanilsäure lässt sich durch die empirische Gleichung $C_6H_8Cl_3BrO_6 = 2HCl + 2H_2O + C_6H_2ClBrO_4$ darstellen; sie vollzieht sich beim Erwärmen mit überschüssiger Alkalilauge, indess nur unter vollständiger Zerstörung eines Theiles der Substanz; quantitativ erfolgt sie durch concentrirte Sodalösung. Das Bromderivat löst sich

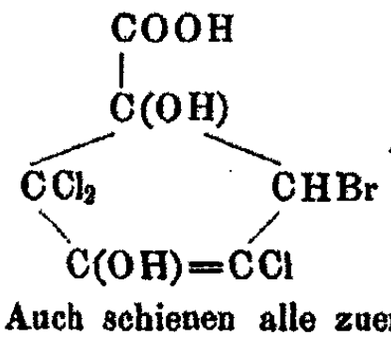
in Alkali leicht, in concentrirtem Alkalicarbonat aber erst beim Erwärmen, und zwar anfangs vollständig farblos auf; erst beim Erhitzen färbt sich die Lösung, im ersteren Falle braunroth, im letzteren sogleich rein violett; sie wird schliesslich zum Sieden gebracht, und setzt alsdann in grossen Mengen die charakteristischen rothen Schuppen ab, in welchen die Alkalisalze der Halogendioxychinone erscheinen. Dieselben werden abfiltrirt, in reinem Wasser gelöst, durch Fällen mit Kochsalzlösung gereinigt, und mit Salzsäure zersetzt. Die so gewonnene, dem Natronsalz äusserlich sehr ähnliche Säure besitzt alle Eigenschaften und zufolge der mit lufttrockenen Substanz ausgeführten Halogenbestimmung auch die Zusammensetzung der mit 1 Mol. Wasser krystallisirenden Chlorbromanilsäure.

Ber. für $C_6ClBr(OH)_2O_2 + H_2O$		Gefunden
Cl	13.1	13.6 pCt.
Br	29.5	29.9 »

Hiermit ist also der Uebergang einer Carbonsäure mit einem fünfgliedrigen Ringe von bekannter Constitution in ein ebensolches Derivat eines sechsgliedrigen Kohlenstoffringes nachgewiesen; diese Reaction repräsentirt bisher die einzige Umkehrung der neuerdings in zahlreichen Fällen beobachteten Spaltung von Derivaten des Benzols in solche des Pentamethylens.

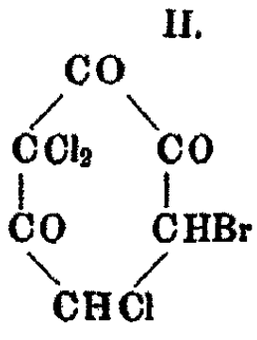
Dass hierbei das Carboxyl der ursprünglichen Säure als Carbonyl in den C_6-Ring aufgenommen wird, ist selbstverständlich; fraglich ist aber, bei welcher Phase der Reaction dies geschieht; ob bereits bei der Bromirung der Trichlorsäure oder erst bei der Einwirkung des Alkalis auf das Bromderivat. Der letztere Fall wäre eigentlich für wahrscheinlicher zu erachten und die bromhaltige Substanz alsdann als einfaches Bromsubstitutionsproduct der Trichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure (Formel I) anzusehen, während sie im letzteren Falle als Hexamethylenderivat etwa die Formel II besitzen müsste, dessen Bildung aus I weiter unten formulirt werden wird.

I.



$+ 2H_2O$

II.



$+ 3H_2O.$

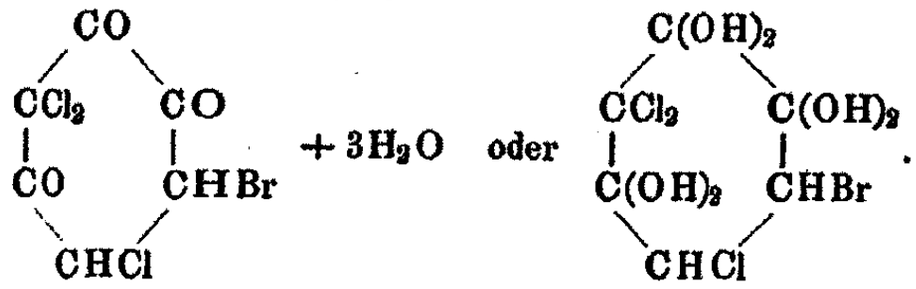
Auch schienen alle zuerst ausgeführten Versuche die erstere und einfachere Ansicht zu stützen.

Zuerst das Ausbleiben der Phenylhydrazin-Reaction. Allein man darf dieses negative Ergebniss als positiven Beweis gegen die Ketonnatur im Allgemeinen, also hier gegen die zweite Formel im speciellen, bekanntlich nicht überschätzen; giebt es doch eben gewisse Polyketone,

sowohl offene als auch solche mit fünf- und mit sechsgliedrigen Ringen, welche keine Hydrazone zu bilden vermögen. Zweitens wurde aber auch durch besondere Versuche festgestellt, dass das Bromderivat genau wie die ursprüngliche Säure bei der Behandlung mit überschüssigem Brom und Wasser bei 130° in unsymmetrisches Dichlortetrabromaceton, $CCl_2Br.CO.CBr_3$, übergeht; ein Spaltungsproduct, welches sich nur aus der ersteren Formel direct erklären lässt, also bei Annahme von Formel II eine vorherige Zurückverwandlung in die Pentamethylenverbindung verlangen müsste. Drittens verhielt sich das Bromproduct auch bei der Reduction wie ein Pentamethylenderivat der Formel I. Behandelte man es sehr vorsichtig mit Natriumamalgam so lange, bis eben Wasserstoffentwicklung bemerkt wurde, und zwar wegen seiner Schwerlöslichkeit in Wasser, in alkoholischer Lösung, so ging es wieder in die ursprüngliche bromfreie Trichlorpentendioxycarbonsäure über; letztere wurde im Aetherextract der angesäuerten Lösung nach Verdunsten des Alkohols durch den Schmelzpunkt und ihr charakteristisches Ammonsalz nachgewiesen.

Und dennoch, obwohl die Bromverbindung sich wie ein C_5-Derivat spaltet und zu dem ursprünglichen C_5-Derivat reducirt wird, enthält sie trotzdem keinen Fünfring; sie ist vielmehr, wie sogleich gezeigt werden wird, im Sinne der zweiten Formel constituirt und aufzufassen als:

Hexahydrat des Trichlorbromtriketohexamethylens,
$C_6H_2Cl_3BrO_3 + 3H_2O$.



Es war bereits auffallend, wenn auch nicht gerade als Beweis gegen die analoge Constitution der bromhaltigen und der bromfreien Substanz vorzubringen, dass sich erstere nicht wie letztere durch concentrirte Schwefelsäure unter Abspaltung von Salzsäure in eine ungesättigte offene Diketonsäure verwandeln liess [1]).

Viel bemerkenswerther war der Umstand, dass die bromirte Substanz der scharf ausgeprägten Eigenschaften ermangelte, welche allen echten Carbonsäuren, also auch der ursprünglichen bromfreien Säure, zukommen. Das Bromproduct reagirt nur schwach sauer, wird von wässerigem Alkalicarbonat nicht leichter als von Wasser und ohne Entwickelung von Kohlendioxyd gelöst, ja sogar der alkalisch reagirenden Sodalösung, falls letztere nur nicht in zu grossem Ueber-

[1]) l. c. p. 1249.

schusse vorhanden ist, durch Aether nahezu vollständig entzogen; ein Verhalten, welches sich, beiläufig bemerkt, auch zur Reindarstellung des Bromkörpers vortheilhaft verwerthen lässt: man sättigt den sauren Rohrinhalt nach Entfernung des freien Broms mit fester Soda bis zur deutlich alkalischen Reaction und extrahirt mit Aether; alsdann geht die Gesammtmenge des Bromderivates in den ätherischen Extract, während etwa unverändert gebliebene Trichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure in der wässerigen Schicht zurückgehalten wird.

In Uebereinstimmung mit diesen Beobachtungen lässt sich die »Säure« mit Barythydrat und Phenolphtaleïn nicht scharf titriren, was mit der bromfreien Muttersubstanz wie mit allen Carbonsäuren bekanntlich mit Leichtigkeit geschehen kann.

Machten diese Eigenschaften die Existenz des Carboxyls in der Substanz $C_6H_8BrCl_3O_6$ bereits höchst zweifelhaft, so wurde die Abwesenheit dieser Gruppe, und damit die Hexamethylenformel der Substanz, durch den Vergleich beider Verbindungen hinsichtlich ihres elektrischen Leitvermögens mit aller Schärfe festgestellt.

Hr. Ostwald, welchem ich die Ausführung dieser Versuche verdanke, äussert sich hierüber folgendermaassen:

»Die ursprüngliche, bromfreie Säure $C_6H_5Cl_3O_4$ erwies sich als recht stark; ich erhielt nach der von mir eingeführten Bezeichnungsweise [1]):

v	μ	100 m	100 k	
64	185.3	52.2	0.89	
128	226.5	63.6	0.87	K = 0.89.
256	267.0	75.2	0.89	

Dagegen war die Leitfähigkeit der bromhaltigen Substanz sehr gering:

v	μ
128	3.10
256	3.72
512	4.55

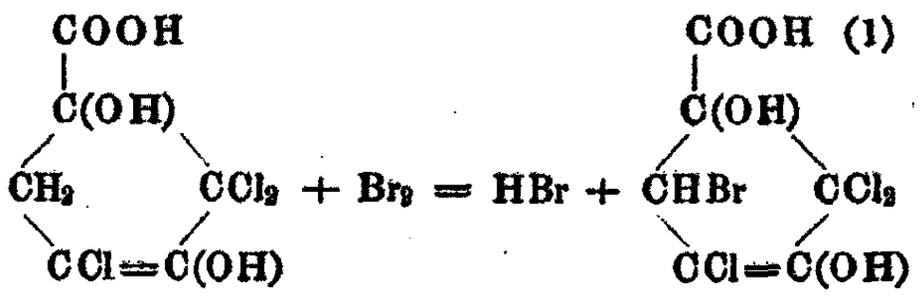
Sie leitet also etwa 70 mal so schlecht als die Ausgangssubstanz; ausserdem folgen die Zahlen nicht dem Verdünnungsgesetz.«

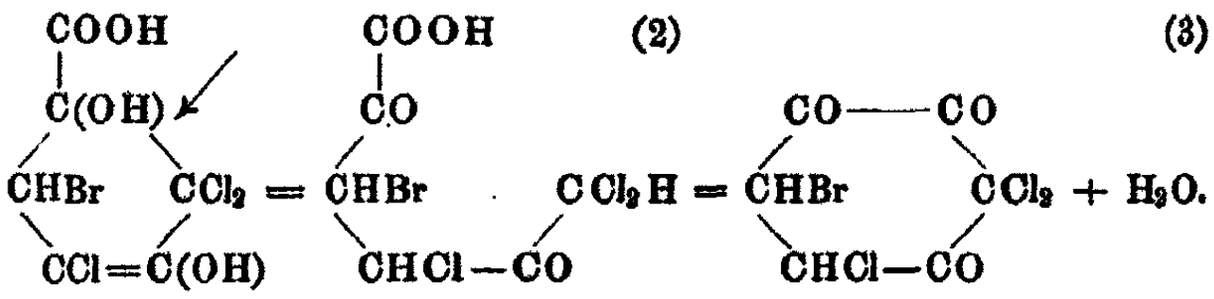
Hiernach ist es also unzweifelhaft, dass die bromhaltige Verbindung ganz anders constituirt ist, als die ursprüngliche Carbonsäure; denn bei analoger Constitution, bei einfacher Substitution von Wasserstoff durch Brom, müsste die saure Natur, d. i. die Leitungsfähigkeit, zugenommen haben. Da nun aber umgekehrt trotz des eingeführten Broms das Leitvermögen ausserordentlich abgenommen hat, so kann diese Abschwächung des sauren Charakters nur durch den Verlust des Carboxyls, durch seine Umwandlung in Carbonyl, erklärt werden;

[1]) Ostwald, Affinitätsgrössen organischer Säuren.

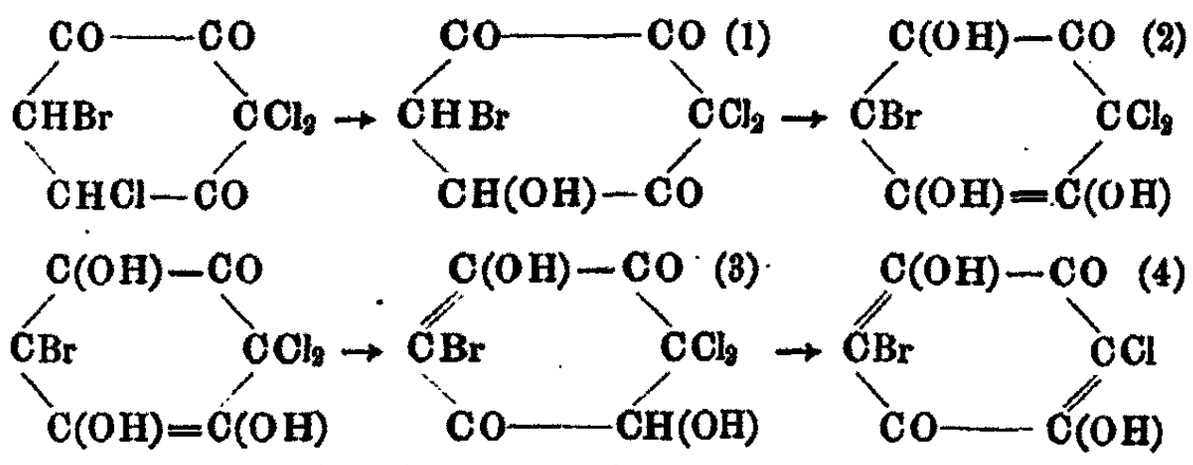
d. i. der Körper $C_6H_6BrCl_3O_6$ muss ein Keton des Hexamethylens darstellen.

Um die Bildung dieses Triketons zu erklären, könnte man am einfachsten annehmen, dass zuerst wirklich eine bromirte Pentamethylencarbonsäure (1) entstehe, diese aber sogleich, wohl durch die gleichzeitig gebildete Bromwasserstoffsäure, an derselben Stelle aufgespalten werde, an welcher sich die ursprüngliche Säure durch die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure öffnen lässt, und dass endlich die so gebildete hypothetische Fettsäure (2) unter Verlust des sauren Hydroxyls durch Wasseraustritt das Triketon des Hexamethylens erzeuge (3):





Die unter Austritt zweier Moleküle Salzsäure erfolgende Verwandlung des Trichlorbromtriketohexamethylens in Chlorbromanilsäure lässt sich in jedem Falle nur etwas gezwungen erklären: Man dürfte sich vorstellen, dass zuerst ein Hydroxyl an Stelle eines Chloratomes aufgenommen wird (1), dass hierauf die Wasserstoffatome, besonders auch zwischen der Gruppe CH(OH)—CO im Sinne der Formeln (2) und (3) verschoben werden, dass alsdann ein Chloratom mit einem benachbarten Wasserstoffatom als Salzsäure austreten kann, und so nach Formel (4) Chlorbromanilsäure resultirt:



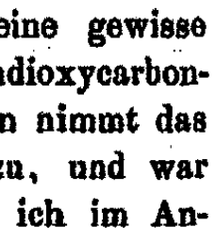
Beachte man schliesslich noch den durch diese Beobachtungen erwiesenen unerwartet innigen Zusammenhang zwischen gewissen Derivaten des fünfgliedrigen und solchen des sechsgliedrigen Kohlenstoffringes.

Die aus einem C_6-Derivat (Phenol) durch Chloriren in alkalischer Lösung entstandene Carbonsäure mit einem C_5-Ringe liefert beim Bromiren wieder ein Derivat des C_6-Ringes, das Trichlorbromtriketohexamethylen, und dieses ist ebenso leicht in einen andern C_6-Körper (Chlorbromanilsäure) wie in einen C_5-Körper (die ursprüngliche Oxycarbonsäure) zu verwandeln, dass man schwanken müsste, zu welcher Körperklasse man es zu rechnen habe, und dass eigentlich nur indirect, d. i. durch die Abwesenheit des Carboxyls, seine Natur als C_6-Derivat bewiesen wird.

Allem Anscheine nach besitzt übrigens das Hydrat des Trichlorbromdiketohexamethylens bereits in wässriger Lösung eine gewisse Neigung, partiell in die isomere Trichlorbrom-R-pentendioxycarbonsäure überzugehen; denn nach Ostwald's Beobachtungen nimmt das Leitvermögen des Bromkörpers mit der Zeit langsam zu, und war z. B. in einer Stunde von 4.5 auf 10 gestiegen. Da ich im Anschlusse hieran feststellte, dass diese allmählich schon bei gewöhnlicher Temperatur sich bildende besser leitende Substanz, d. i. diese stärkere Säure weder Salzsäure, noch Bromwasserstoff, noch Chlorbromanilinsäure ist, so muss dieselbe wohl die an sich nicht isolirbare bromirte Oxycarbonsäure darstellen.

Jedenfalls bieten die hier mitgetheilten Vorgänge wohl die treffensten Beispiele dafür dar, dass, entgegen dem früheren Dogma von der Beständigkeit der Kohlenstoffbindung in Ringen, auch die Kohlenstoffatome eines Ringes unter Umständen, d. i. durch den Einfluss der an den Ring gebundenen negativen Radicale, mit grösster Leichtigkeit von einander gelöst, aber auch wieder verbunden werden können, sei es zu demselben, sei es zu einem anderen Kohlenstoffringe.

2) Umwandlung des chlorirten Orthodiketopentamethylens in β-Chlorpyridin.

Das chlorirte 1, 2-Diketopentamethylen, $C_5H_5ClO_2$ = 

entsteht bekanntlich aus Dichlor-R-pentendioxycarbonsäure beim Erhitzen mit Natronlauge. Kocht man die Lösung des freien Diketons mit Ammoniak, oder, was zweckmässiger ist, diejenige seines direct entstehenden Natriumsalzes mit irgend einem Ammonsalz, so entsteht ein Chlorpyridin zufolge der empirischen Gleichung:

$$C_5H_5ClO_2 + H_3N = C_5H_4Cl.N + 2H_2O.$$

Am besten vollzieht sich diese merkwürdige Umsetzung mit Ammonacetat. Man bereitet sich eine warm gesättigte Lösung der Natriumverbindung des Diketons, fügt derselben festes Ammonacetat im Ueberschusse hinzu, und erhitzt zum Sieden. Hierbei entweicht mit den Wasserdämpfen ein pyridinähnlich riechendes Oel. Das Destillat wird bis zum Verschwinden des Geruches aufgefangen. Der Rückstand ist zwar in jedem Falle dunkelbraun gefärbt, aber, falls nur die Lösung nicht zu concentrirt gewesen ist, kaum verharzt. Die Reaction vollzieht sich also ziemlich glatt.

Die empirische Zusammensetzung der Base wurde festgestellt durch die Analyse ihres

Platindoppelsalzes, $(C_5H_4ClN)_2H_2PtCl_6$.

Dasselbe ist ziemlich schwer löslich; es wurde durch Umkrystallisiren aus Salzsäure unter Zusatz von etwas Platinchlorid gereinigt und erwies sich alsdann als wasserfrei:

Ber. für $C_{10}H_{10}Cl_2N_2PtCl_6$		Gefunden
C	18.9	18.4 pCt.
H	1.6	1.8 »
Pt	30.6	30.5 »

Dass in dieser Base ein Chlorpyridin vorlag, konnte hiernach nicht zweifelhaft sein; es konnte aber auch nachgewiesen werden, dass dasselbe mit dem von Ciamician aus Pyrrolkalium und Chloroform erhaltenen β-Chlorpyridin [1]) identisch ist; eine Entscheidung, welche durch die Freundlichkeit des Hrn. Ciamician sehr erleichtert wurde, da mir derselbe eine Probe seines Präparates zur Verfügung stellte.

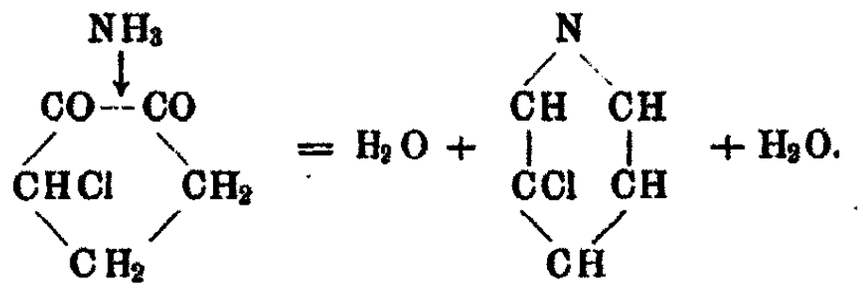
Geruch und Löslichkeitsverhältnisse waren bei beiden Basen dieselben; die aus dem Diketopentamethylen gewonnene siedete nach scharfem Trocknen über geglühtem Kaliumcarbonat corr. bei 147° bis 148°, also genau so hoch, wie die Substanz aus Pyrrol. Die Reaction dieses Chlorpyridins ist, wie zu erwarten, neutral, die basische Natur desselben so schwach, dass es sich selbst aus stark sauren Lösungen beim Kochen verflüchtigt.

Die genaue Identificirung musste durch den Vergleich von Salzen geschehen. Vom β-Chlorpyridin ist bisher nur beschrieben das Chlorplatinat. Das oben analysirte Platindoppelsalz besass genau das Aussehen dieses zum Vergleich dargestellten Salzes der Base aus Pyrrol, von welchem Ciamician auch angiebt, dass es seine beiden Moleküle Krystallwasser beim Umkrystallisiren aus Salzsäure verliere. Beide Salze schmolzen bei raschem Erhitzen, allerdings wohl in Folge vorheriger Zersetzung, nicht ganz scharf gegen 168°.

[1]) Diese Berichte XV, 1175 und XXII, 656.

Auch die übrigen, bisher noch nicht dargestellten Salze des β-Chlorpyridins verhielten sich vollständig wie die entsprechenden der Base aus dem Diketopentamethylen. Aus den salzsauren Lösungen beider Basen wurde durch wässerige Pikrinsäure das Pikrat in feinen, gelben Nadeln gefällt, welche unscharf bei 135° schmolzen; Quecksilberchlorid erzeugte das Quecksilberdoppelsalz in weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt circa 180° und das analog dargestellte, in verfilzten Nadeln ausfallende Goldsalz zersetzte sich gegen 200°. Dass alle Salze des Chlorpyridins unscharfe Schmelz- resp. Zersetzungsproducte zeigen, ist wohl darauf zurückzuführen, dass sich bereits vorher ein Theil der Base verflüchtigt.

Die hiermit bewiesene Thatsache, dass das aus Chlordiketopentamethylen gebildete Chlorpyridin das β-Derivat ist, bestätigt auch ungezwungen die von vornherein wahrscheinliche Annahme, dass bei der Einwirkung des Ammoniaks auf das Orthodiketon die Bindung zwischen den beiden Nachbarcarbonylen gelöst und der Stickstoff zwischen diese beiden Kohlenstoffatome eingeschoben werde; alsdann ergiebt sich ohne weiteres, dass in dem neu gebildeten Pyridinringe das Chloratom die β-Stellung zum Stickstoff einnimmt:



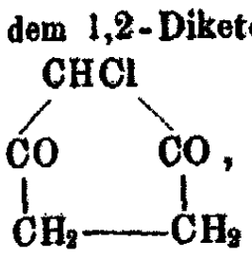
Freilich muss man darauf verzichten, diese Reaction in ihren einzelnen Stadien zu verfolgen. Man könnte sich wohl denken, dass zuerst das Amid einer offenen Aldehydsäure: $NH_2 . CO . CHCl . CH_2 . CH_2 . CHO$ und aus diesem ein chlorirtes Ketotetrahydropyridin, etwa von der Form $N . CO . CHCl . CH_2 . CH_2 . CH$ entstände; allein experimentell begründet ist diese Annahme nicht; ebenso fehlt auch eine bestimmte Vorstellung, in welcher Weise der Austritt von Wasser und die Reduction von CO zu CH in dem hypothetischen Ketohydroderivat bei seiner Verwandlung in Chlorpyridin erfolgt.

Die Bildung dieses Pyridinderivates stellt in gewissem Sinne eine Ergänzung dar der oben erwähnten Synthese des Chlorpyridins aus Pyrrol nach Ciamician und derjenigen von Chinolinderivaten durch Alkylirung von Indolen nach E. Fischer. Denn wie sich in den beiden letzteren Fällen der Ring C_5N aus dem Ringe C_4N durch Einschiebung eines Kohlenstoffatomes bildet, so entsteht derselbe hier aus dem Ringe C_5 durch Einschiebung eines Stickstoffatomes.

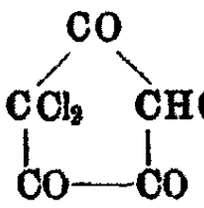
Versuche, diese vereinzelte Reaction zu verallgemeinern und zu modificiren, lagen nahe.

Zunächst wurde die Einwirkung von Phosphorwasserstoff auf das Chlordiketopentamethylen untersucht; man hätte durch dieselbe zu einem pyridinähnlichen Körper gelangen können, in welchem der Stickstoff des Ringes durch Phosphor vertreten wäre. Allein weder beim Durchleiten von Phosphin durch eine mit Essigsäure entfärbte Lösung des gelben Natriumsalzes des Diketons, noch beim directen Erhitzen des Natriumsalzes mit Phosphoniumjodid konnte ein chlorirtes »Phosphopyridin«, $C_5H_4Cl \cdot P$, aufgefunden werden; das Diketon war in allen Fällen nur in ein sprödes Harz verwandelt worden.

Sodann wurde die Einwirkung des Ammoniaks auf andere Ketone des Pentamethylens untersucht; vor allem auf das dem 1,2-Diketon isomere Monochlor 1,3-Diketopentamethylen,

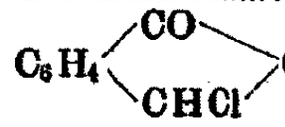
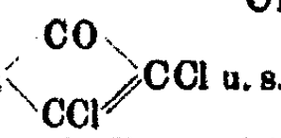
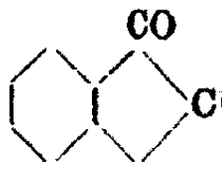


, und auf das analog constituirte Dichlor-1,3-Diketon $C_5H_4Cl_2O_2$, Körper, welche bekanntlich auch als indirecte Spaltungsproducte des Phenols erhalten werden; dieselben verkohlen aber beim Erwärmen mit Ammoniak oder Ammonacetat vollständig, ohne eine Spur einer pyridinähnlich riechenden Base zu geben. Zum Gelingen der Reaction scheint also die Gruppe CO—CO erforderlich zu sein. Allein auch die aus Chlor- und Bromanilinsäure hervorgehenden Trihalogen-



triketopentamethylene, z. B. , welche zwei benachbarte Carbonyle enthalten, reagirten nicht; dieselben blieben selbst beim Zusammenschmelzen mit Ammonacetat unverändert; sie wurden einfach in die Ammonsalze übergeführt, welch' letztere sich aus der concentrirten wässrigen Lösung langsam ausschieden. Hier widerstrebt wohl die stärker ausgeprägte saure Natur des Triketons einer Spaltung durch Ammoniak.

Endlich hätte die Durchführbarkeit dieser Reaction ein besonderes Interesse bei Indenderivaten gehabt. Hätte sich der Stickstoff in derselben Weise in den Indenring einschieben lassen, wie in den Pentamethylenring, so würde eine neue Synthese von Isochinolinderivaten vorgelegen haben:

In dieser Absicht wurden eine ganze Reihe, vor allem der von Zincke aus Naphtalinkörpern dargestellten Indenabkömmlinge der Einwirkung des Ammoniaks ausgesetzt, so z. B. das Trichlorketohydrinden,  , das Phenylendichloracetylenketon,  u. s. w.; desgleichen auch einige Derivate des Tetrahydronaphtalins, welche leicht in solche der Indenreihe übergehen — allein bisher ohne jeden Erfolg, was wohl hier dadurch zu erklären ist, dass keine der bisher bekannten Verbindungen ein Orthodiketon mit der Gruppe  darstellt.

3. Die Umwandlung des chlorirten Orthodiketopentamethylens in α-Thiophenaldehyd,

welche sich durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs nach der empirischen Gleichung

$$C_5H_6ClO_2 + H_2S = H_2O + HCl + C_4H_3S.CHO$$

bereits weit unter 100° und zwar sehr glatt vollzieht, steht wohl als Reaction an sich und als Thiophensynthese besonders isolirt da.

Obgleich der Process oben mit dem freien Diketon formulirt worden ist, so vollzieht er sich doch viel glatter, d. i. nur unter ganz geringer Verharzung, wenn man statt der durch Essigsäure neutralisirten, d. i. entfärbten Lösung des Natronsalzes, das letztere als solches anwendet, weil hierbei die frei werdende Salzsäure sofort gebunden wird. Man leitet einfach einen Strom von Schwefelwasserstoff in die nicht zu concentrirte Lösung des Natronsalzes und erwärmt vorsichtig. Die anfangs gelbe Flüssigkeit färbt sich dabei dunkelbraun, bleibt aber zunächst noch klar; plötzlich trübt sie sich zwischen 30 und 40° und scheidet viel Oel ab. Schliesslich erhitzt man im Schwefelwasserstrome bis zum Sieden; hierbei geht das Oel leicht mit den Wasserdämpfen über; zurück bleibt nur eine kleine Menge eines spröden Harzes, desselben, welches sich auch beim Kochen der wässrigen Lösung des Diketons allein bildet.

Das Uebergegangene wurde zur Reinigung nochmals destillirt und in ätherischer Verdünnung über Kaliumcarbonat getrocknet. Die rückständige Flüssigkeit roch täuschend wie Bittermandelöl, und enthielt kein Chlor, wohl aber grosse Mengen von Schwefel, konnte also nur ein Thiophenaldehyd darstellen. Dass die α-Verbindung vorlag, zeigte sich zunächst durch das Eintreten aller charakteristischen Farbenreactionen. Das Oel färbte sich durch fuchsinschweflige Säure und durch verdünnte salpetrige Säure roth, beim Erhitzen mit Dimethyl-

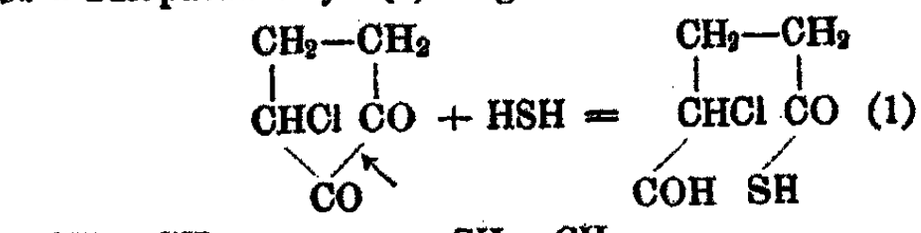
anilin, Chlorpikrin und Zinkchlorid erst grün, dann violett, und gab selbst in Spuren mit Phenol zusammen in Eisessig gelöst, durch Zusatz concentrirter Schwefelsäure zuerst eine grüne, beim Stehen tief dunkel blaugrün werdende Flüssigkeit. Auch oxydirte sich das Oel an der Luft zu α-Thiophensäure, und erzeugte mit Hydroxylamin das bei 128° schmelzende Thiophenaldoxim. Nur das Phenylhydrazon schien sich in einem Punkte abweichend zu verhalten. Die wässrig-alkoholische Lösung des aus Chlordiketopentamethylen gewonnenen Aldehyds erzeugte mit Phenylhydrazinacetat sofort eine dicke, gelblich weisse Fällung; dieselbe schmolz aber schon nach dem Auswaschen und Trocknen über 130°, und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei 134.5°, während die bisherige Schmelzpunktsangabe 119° ist. Die Schwefelbestimmung bestätigte, dass reines Thiophenaldehydrazon, $C_4H_3S.CH:N_2HC_6H_5$ vorlag.

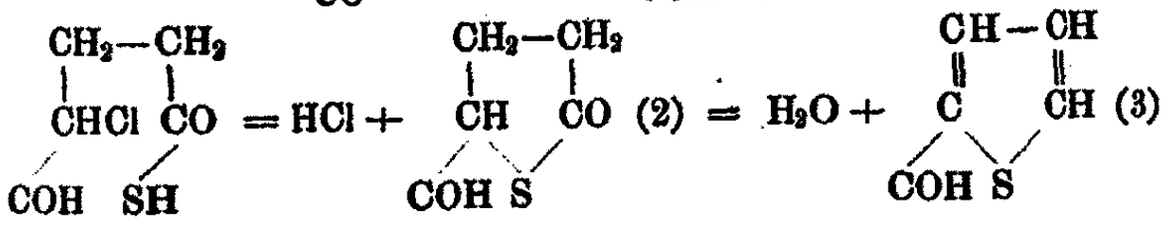
Ber. für $C_{10}H_{11}NS$	Gefunden
S 15.9	16.1 pCt.

Um diese abweichende Angabe aufzuklären, wurde nach Biedermann aus Acetothiënon Thiënylglyoxylsäure, aus letzterer Thiophenaldehyd dargestellt [1]) und dieses in Hydrazon verwandelt. Allein auch das so erhaltene Product schmolz roh bereits über 130°, rein bei 134.5°. Die Angabe seines Schmelzpunktes zu 119° kann daher wohl nur auf einen Druck- oder Schreibfehler zurückgeführt werden.

Auch der Process der Verwandlung des Chlordiketopentamethylens in α-Thiophenaldehyd lässt sich, gleich derjenigen in Chlorpyridin, nur im Allgemeinen andeuten.

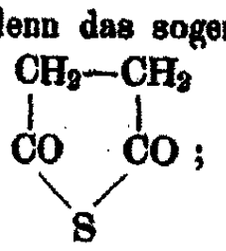
Sicher ist, dass auch hier durch den Schwefelwasserstoff, wie dort durch das Ammoniak, der Pentamethylenring zwischen den beiden benachbarten Carbonylen geöffnet werden muss; alsdann könnte man eine offene Aldehydthiosäure (1) als Zwischenproduct annehmen; diese würde durch Abspaltung von Salzsäure den C_4S-Ring schliessen, und das so gebildete Ketotetrahydrothiophenaldehyd (2) unter Ausstossung von Wasser und intermoleculare Reduction des CO zu CH zu α-Thiophenaldehyd (3) umgewandelt werden:





[1]) Diese Berichte XIX, 636.

Uebrigens läßt sich hiernach wenigstens eine gewisse Analogie dieser Synthese des Thiophenaldehyds mit derjenigen des Thiophens aus Bernsteinsäure nach Volhard erkennen; denn wie bei ersterer noch obiger Formulirung durch intermoleculare Atomverschiebung der Ring des Ketotetrahydrothiophens in den des Thiophens umgewandelt wird, so bildet sich bei der letzteren auch zuerst ein Derivat des tetrahydrirten Ringes; denn das sogen. Succinylsulfid ist eben $\alpha\alpha'$-Di-



ketotetrahydrothiophen, ; und auch dieses reducirt sich unter Verwandlung beider Hydroxylgruppen zu CH, d. i. es bildet Thiophen.

Auch diese Synthese hat sich bisher nicht verallgemeinern lassen; insbesondere gelang es nicht, durch Einwirkung von Selenwasserstoff auf das Chlordiketopentamethylen Selenophenaldehyd zu erhalten.

Immerhin sind nunmehr Repräsentanten der verschiedensten Körperklassen durch eine Reihe von Uebergängen mit einander verbunden worden. Es lassen sich, wie früher ermittelt worden ist (vergleiche die Spaltungsproducte des Phenols und der Chloranilsäure) Benzolderivate in Carbonsäuren des Pentamethylens, und diese wieder in Fettkörper mit 6 Kohlenstoffatomen verwandeln. Die hier mitgetheilten Thatsachen erweisen ferner die Möglichkeit, Körper der Reihe des Pentamethylens zu der des Benzols zurückzuverwandeln, aber auch in diejenige des Pyridins und Thiophens überzuführen; die beiden letzterwähnten Reactionen stellen natürlich auch, da das betr. Pentamethylenderivat aus Phenol erhalten wird, eine indirecte Umwandlung dar von Benzol in Pyridin und in Thiophen.

Bei Ausarbeitung der Synthese der Chlorbromanilsäure bin ich durch Hrn. C. Hoffmann, bei derjenigen des Pyridin- und Thiophenkörpers durch Hrn. Dr. E. Hagenbach aufs erfolgreichste unterstützt worden. Beiden Herren statte ich hierdurch meinen besten Dank ab.

Zürich, im October 1889.

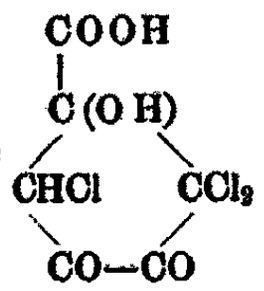
505. A. Hantzsch: Ueber die Spaltungsproducte der Chloranilsäure.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Molekül der Chloranilsäure ist bekanntlich, entsprechend seinem grösseren Reichthum an negativen Elementen, noch leichter durch Oxydation unter Sprengung des Kohlenstoffringes spaltbar, als dasjenige des Phenols. Das durch die Einwirkung der unterchlorigen Säure gebildete primäre Umwandlungsproduct ist zufolge der ersten Mittheilung [1]) ebenfalls eine vom Pentamethylen derivirende Oxycarbonsäure $C_5H_3Cl_3O_5$, und zwar eine

Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure

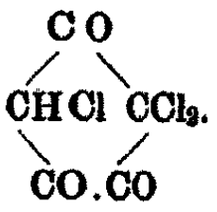


Durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entsteht aus derselben die ihr isomere, offene

Trichlordiacetylglyoxylsäure,
$COOH.CO.CHCl.CO.CO.CCl_2H$.

Erstere bildet sich quantitativ aus gleichen Molekülen von chlorsaurem Kali und Natriumhypochlorid; nur muss, wie bereits damals bemerkt, die Anwesenheit von freiem Chlor vermieden worden; denn dasselbe oxydirt die Oxysäure sehr leicht zu

Trichlortriketopentamethylen,



Allein, wie ebenfalls bereits bei Beginn dieser Untersuchung wahrgenommen und nur vorläufig damals nicht weiter verfolgt wurde, auch ein Ueberschuss von unterchlorigsaurem Salz wirkte bisweilen ungünstig; es entstand alsdann eine von der ursprünglichen verschiedene Säure, also jedenfalls ein weiteres Oxydationsproduct derselben, welches sich durch sein sehr characteristisches Ammonsalz am leichtesten nachweisen liess. Ueber die Natur dieses Körpers, sowie überhaupt über das Verhalten der beiden isomeren Säuren $C_6H_3Cl_3O_5$ gegen

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2421.

Hypochlorit und gegen Reductionsmittel soll in dieser zweiten Mittheilung berichtet werden.

I. Einwirkung überschüssigen Hypochlorits auf Chloranilsäure resp. auf Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure.

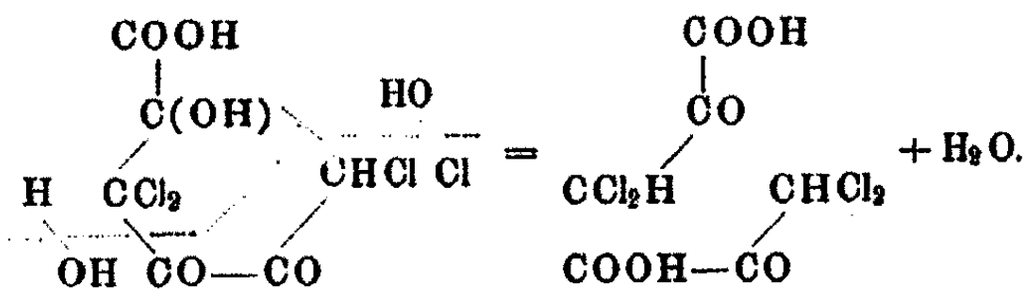
Bei Feststellung der Bedingungen, unter welchen die neue Säure entsteht, wurde zunächst gefunden, dass sich dieselbe sowohl aus 1 Molekül Chloranilsäure und 2 Moleküle Natriumhypochlorit als auch aus 1 Molekül Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure und 1 Molekül Hypochlorit bildet; in beiden Fällen jedoch nur in neutraler Lösung und im Gegensatze zur ursprünglichen Säure nicht augenblicklich, sondern erst nach mehrstündigem Stehen. Wenn man z. B. unmittelbar nach dem Zusatze des Hypochlorits Natriumbisulfit zugiebt und ansäuert, so enthält der ätherische Extract nur Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure; unterlässt man den Zusatz des schwefligsauren Salzes, so wird natürlich beim Versetzen mit Salzsäure Chlor frei und infolge dessen erhält man im Aetherextract das durch Oxydation der Säure gebildete Trichlortriketopentamethylen. Lässt man dagegen die Flüssigkeit über Nacht stehen, so ist sämmtliches unterchlorigsaures Salz verschwunden, und die neue Säure quantitativ entstanden.

Zur bequemen Darstellung derselben kann man übrigens auch mit unbekannten Mengen der Ausgangsmaterialien folgendermaassen arbeiten: Eine beliebige Menge reinen chloranilsauren Kaliums wird in warmem Wasser gelöst, und nach dem Erkalten aus einer Bürette chlorfreies, aus Chlorkalk und Soda bereitetes Natriumhypochlorit bis zur Entfärbung zufliessen gelassen. Alsdann setzt man noch ein gleiches Volum derselben Hypochloritlösung zu; ja, da die neue Säure gegen Chlor und Unterchlorigsäure weit weniger empfindlich ist, als die ursprüngliche, empfiehlt es sich sogar, um den Process sicher zu vollenden, einen kleinen Ueberschuss der Salzlösung anzuwenden. Auch dann lässt sich, wenn nur reines chloranilsaures Salz angewandt worden war, Oxalsäure nicht einmal in Spuren nachweisen. Nach 24 Stunden säuert man mit concentrirter Salzsäure an, schüttelt mindestens vier Mal mit Aether aus und destillirt ab. Alsdann erstarrt der Rückstand meist freiwillig zu einer weissen, undeutlich krystallinischen Masse, welche, am Thonteller abgepresst, bereits nahezu reine Säure darstellt. Nur für die Analyse wurde sie noch durch ihr gut krystallisirendes Ammonsalz gereinigt. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_3H_2Cl_2O_3$ oder $C_6H_4Cl_4O_6$; sie könnte, letztere Auffassung als richtig vorausgesetzt, aus der ursprünglichen Säure $C_6H_3Cl_3O_5$ durch Anlagerung von 1 Mol. HOCl abgeleitet werden.

	Berechnet für $C_3H_2Cl_2O_3$ resp. $C_6H_4Cl_4O_6$	Gefunden	
C	22.9	22.8	— pCt.
H	1.3	1.4	— »
Cl	45.2	—	44.8 »

Diese Säure bildet schöne, weisse Nädelchen, ist in Wasser und Alkohol sehr leicht, in Aether ein wenig schwieriger löslich und schmilzt unter vollständiger Zersetzung bei 216°. Sie besitzt stark saure Eigenschaften. In der Regel krystallisirt sie mit 2 Mol. Wasser; über Schwefelsäure wird sie langsam wasserfrei. Ber. für $2H_2O$ 10.3 pCt., gef. 10.3 pCt.

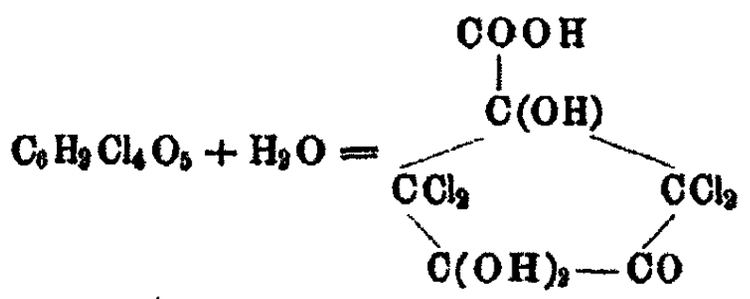
Bezüglich der Constitution dieser Säure waren drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen. Wäre die erstere, einfachste Formel $C_3H_2Cl_2O_3$ die richtige, so konnte sie nur als Dichlorbrenztraubensäure, $CCl_2H.CO.COOH$, gedeutet werden; dieselbe liesse sich aus der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure durch Chlorirung und nachherige Spaltung des Moleküles vermittelst Wasser ableiten wie folgt:



Allein eine derartige Annahme war aus mehreren Gründen unwahrscheinlich. Erstens widersprach eine Spaltung der ursprünglichen Säure durch Oxydation im Sinne der obigen Formulirung vollständig dem Verhalten aller analog constituirten Säuren unter ähnlichen Bedingungen; dieselben liefern vielmehr Kohlensäure, Oxalsäure und ein Halogenaceton. Aber auch die Eigenschaften der neuen Säure sind nicht solche, wie sie der Dichlorbrenztraubensäure zukommen müssten. Denn obwohl dieselbe bisher noch nicht bekannt ist, so kennt man doch die direct darstellbare Dibrombrenztraubensäure, welche bereits unter 100° schmilzt und ein schwer lösliches Phenylhydrazon bildet. Dem gegenüber schmilzt die vorliegende Säure erst über 200° und liefert trotz aller Bemühungen mit Phenylhydrazin keine Fällung. Entscheidend gegen diese erste Möglichkeit ist aber endlich der Umstand, dass die wirkliche Dichlorbrenztraubensäure unten beschrieben werden wird und, wie zu erwarten, ganz andere Eigenschaften besitzt.

Die vorliegende Säure entspricht also jedenfalls der Formel $C_6H_4Cl_4O_6$, und könnte nunmehr, da sie aus der Trichloroxysäure im Sinne der Gleichung $C_6H_3Cl_3O_5 + HOCl = C_6H_4Cl_4O_6$ entsteht, am

einfachsten gedeutet werden als Hydrat der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,



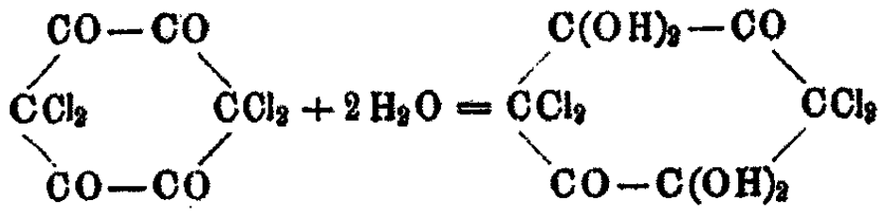
Für diese zweite Auffassung sprachen mehrere Eigenschaften der neuen Säure; abgesehen von ihrer äusseren Aehnlichkeit mit der ursprünglichen Trichlorsäure verhält sie sich auch ähnlich wie diese gegen Alkali. Concentrirte Natronlauge spaltet selbst beim Erwärmen kein Chloroform ab, sondern erzeugt nur, und zwar langsam bereits bei gewöhnlicher Temperatur, eine reichliche Abscheidung von Natriumoxalat, während die Lösung viel Kochsalz enthält, bewirkt also vollständige Zerstörung. Auch die Indifferenz der neuen Säure gegen Phenylhydrazin spricht insofern indirect für die obige Formel, als auch die Trichlorsäure trotz ihrer beiden Ketoncarbonyle kein Hydrazon erzeugt.

Allein in manchen anderen Punkten weicht die neue Säure von der ursprünglichen viel mehr ab, als man von einem Tetrachlorderivat gegenüber einem Trichlorderivat von analoger Constitution erwarten sollte. Mit Orthotoluylendiamin liefert die erstere selbst in concentrirtesten Lösungen kein Azin, und während die Trichloroxysäure sich sehr leicht zum Trichlortriketon oxydirt, ist die neue Säure gegen Oxydationsmittel sehr beständig und vor allem nicht in Tetrachlortriketopentamethylen zu verwandeln. Sie wird ferner von Bromwasser selbst beim Kochen gar nicht, von Kaliumchlorat und Salzsäure nur sehr schwierig angegriffen, und lässt sich sogar aus heisser concentrirter Salpetersäure unverändert umkrystallisiren. Auch gegen concentrirte Schwefelsäure ist die Tetrachlorsäure sehr widerstandsfähig; sie löst sich in derselben selbst bei starkem Erhitzen kaum auf und wird keinesfalls, wie man dies nach Analogie der Trichlorsäure erwarten sollte, in die isomere offene Tetrachlordiacetylglyoxylsäure gespalten.

Wegen dieses abweichenden Verhaltens musste noch eine dritte Constitutionsformel wenigstens als möglich erachtet werden. Es konnten bei der Einwirkung der Unterchlorigsäure auf das Spaltungsproduct der Chloranilsäure ähnliche Verhältnisse obwalten, wie bei der Einwirkung des Broms auf das Spaltungsproduct des Phenols; d. i. es konnte die Oxycarbonsäure des Pentamethylens in ein Hexamethylenderivat übergegangen sein [1]). So würde das Dihydrat der

[1]) Vergl. die vorige Mittheilung.

Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $C_6H_2Cl_4O_5 + H_2O$, sich umwandeln können in ein isomeres Tetrahydrat des Tetrachlortetraketohexamethylens, $C_6Cl_4O_4 + 2H_2O$:



Diese Säure wäre alsdann ganz analog dem Producte, welches ich zuerst aus Bromanilsäure und Brom erhielt und als Bromadditionsproduct $C_6H_2Br_2O_4$, Br_2 auffasste [1]), bis ihm Nef die zweifellos richtige Formel eines Tetrabromtetraketohexamethylens, $C_6Br_4O_4$, zuertheilte [2]). Allein eine derartige Auffassung der vorliegenden Säure wird gerade durch ihren Vergleich mit diesem Bromderivate unwahrscheinlich. Letzteres ist selbst gegen verdünntestes Alkali in der Kälte überaus empfindlich und wird nach meinen Versuchen sofort in Tribromtriketopentamethylen verwandelt [3]); erstere wird erst durch concentrirtes Alkali *langsam, dann aber vollständig zerstört. Letzteres* verliert freiwillig Brom und bildet Bromanilsäure zurück, erstere kann weder freiwillig, noch durch Reduction in Chloranilsäure zurückverwandelt werden, sondern liefert hierbei einen neuen, unten zu besprechenden Körper.

Immerhin kennt man aber auch Beispiele dafür, dass Chlor- und Bromderivate sich verschieden verhalten, und so ist denn auch hier bestimmend gewesen derselbe Versuch für die Constitution, der das Product der Einwirkung des Broms auf Trichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure der Hexamethylenreihe zugewiesen hat, d. i. der Vergleich der ursprünglichen Säure und der secundär gebildeten hinsichtlich ihrer

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2439.

[2]) Americ. Chem. Journ. II, 17.

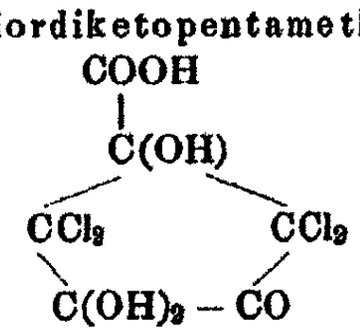
[3]) Gerade diese Reaction lässt sich mit der Nef'schen Formel sehr gut empirisch formuliren: $C_6Br_4O_4 + H_2O = C_5HBr_3O_3 + HBr + CO_2$, während meine ältere Formel $C_6Br_4O_4H_2$ über den Verbleib des angeblich vorhandenen Wasserstoffs keine Auskunft ertheilen konnte. Bei dieser Gelegenheit sei nur noch bemerkt, dass aber auch eine von Hrn. Nef erhaltene Substanz zwei Wasserstoffatome weniger enthalten dürfte, als dieser ihr zuschreibt. Das aus Hydrochinontetracarbonsäureäther, $C_6(OH)_2(COOR)_4$, durch Erhitzen mit Phenylhydrazin entstehende Dipyrazolon leitet Nef von der »Pseudoform«, $C_6O_2(COOR)_4H_2$, des unveränderten Esters ab. Nachdem aber Hr. Böniger in meinem Laboratorium beobachtet hat, dass der Tetraoxyterephtalsäureäther, $C_6(OH)_4(COOR)_2$, mit Phenylhydrazin unter Abspaltung zweier Wasserstoffatome das Derivat des Dioxychinondicarbonsäureäthers liefert, wird wohl auch das Nef'sche Product 2 Wasserstoffatome weniger enthalten, d. i. vom Chinontetracarbonsäureäther abzuleiten sein.

Affinitäten; Messungen, welche Hr. Ostwald durch Hrn. Bethmann in seinem Laboratorium freundlichst hat ausführen lassen.

Wie bereits durch die unten folgenden Analysen von Salzen festgestellt worden war, verhält sich das Tetrachlorderivat gleich der ursprünglichen Trichlorsäure als zweibasische Säure und lässt sich auch mit Barytwasser und Phenolphtaleïn scharf als Dicarbonsäure titriren. Schon dies spricht insofern gegen die Natur der Säure $C_6H_4Cl_4O_6$ als ein Hexamethylenderivat, als selbst die Nitranilsäure, die doch zu den stärksten zweibasischen Säuren gerechnet wird, die Abwesenheit von Carboxyl in ihrem Molekül dadurch zu erkennen giebt, dass sie bei dieser Titration keine scharfen Farbenübergänge erzeugt. In Uebereinstimmung mit dieser Beobachtung des Hrn. Bethmann wurde auch bei Messung des elektrischen Leitvermögens von demselben gefunden, dass hier, im Gegensatze zum Bromirungsproducte der Säure aus Phenol, das halogenreichere Tetrachlorderivat viel besser leitet, als die ursprüngliche Säure. Es liegt also hier der normale Fall vor: das Chlor ist einfach substituirend eingetreten, und das Carboxyl ohne Aenderung der Atomgruppirung erhalten geblieben; dadurch ist die saure Natur erheblich verstärkt worden.

Die Säure $C_6H_4Cl_4O_6$ ist also trotz ihrer auffallenden Beständigkeit im Vergleich mit der ursprünglichen Trichlorsäure derselben analog constituirt, mithin das

Hydrat der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure,



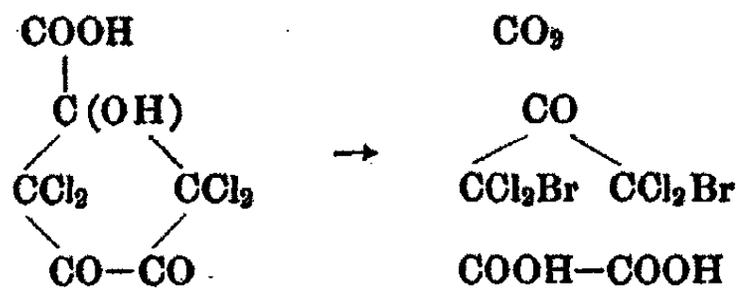
Die Salze derselben entsprechen, wie schon erwähnt, der Formel $C_6H_2Me_2Cl_4O_6$; das charakteristischste derselben ist das

Ammonsalz, $C_6H_2(NH_4)_2Cl_4O_6 + H_2O$, wird durch vorsichtiges Sättigen der Säure mit alkoholischem Ammoniak beim freiwilligen Verdunsten an der Luft (nicht über Schwefelsäure) in grossen, stark glänzenden, kurzen Prismen erhalten; es reagirt neutral und schmilzt bei 147—148° unter vollständiger Zersetzung. Das additionell geschriebene Wassermolekül lässt sich nicht beim Erhitzen austreiben; einmal wurde auch ein an der Luft verwitterndes wasserreicheres Salz erhalten.

	Berechnet für $C_6H_2(NH_4)_2Cl_4O_6 + H_2O$	Gefunden				
C	19.6	19.7	—	—	—	pCt.
H	3.3	3.4	—	—	—	»
N	7.6	—	7.8	—	—	»
Cl	38.8	—	—	37.6	37.6	»

Durch concentrirtes Barytwasser wird die Säure besonders leicht, wenn ersteres im Ueberschuss vorhanden ist und gelinde erwärmt wird, als ein gut krystallisirendes Barytsalz gefällt, welches in reinem Wasser ziemlich leicht, sehr leicht in Essigsäure löslich ist. Auch schwer löslich, aber amorph sind Blei-, Silber- und Quecksilberoxydsalz. Das Quecksilberoxydulsalz krystallisirt dagegen gut. Eisenchlorid erzeugt eine rothe Färbung.

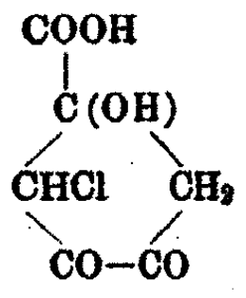
In gewisser Uebereinstimmung mit der oben festgestellten Formel der Säure steht auch ihr Verhalten gegen Brom und Wasser bei höherer Temperatur. Wenn auch so nicht das zuerst zu erwartende Tetrachlortriketopentamethylen erhalten werden konnte, so bildet sich doch, wohl indem dieses geschlossene Triketon bei der verhältnissmässig hohen Temperatur sogleich weiter gespalten wird, neben Oxalsäure Tetrachlordibromaceton,



Erhitzt man die Säure mit überschüssigem Brom und Wasser auf 130° — eher tritt keine Reaction ein — so hinterbleibt nach dem Vertreiben des Broms ein bald erstarrendes Oel; die Substanz schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus heisser concentrirter Salpetersäure bei 53° und zeigt alle Eigenschaften eines Perhalogenacetons, insbesondere die Spaltbarkeit durch Ammoniak in ein Trihalogenmethan und ein Perhalogenacetamid vom Schmp. 130°. Freilich ergaben die Halogenbestimmungen sowohl des Acetons als auch des Säureamids etwas abweichende Werthe, insbesondere zu hohen Brom- und zu niedrigen Chlorgehalt. Man muss daher wohl annehmen, dass bei der verhältnissmässig hohen Einwirkungstemperatur des Broms auf die Tetrachlorsäure zugleich das Chlor partiell durch das in grossem Ueberschusse vorhandene Brom verdrängt worden sei. Jedenfalls ist aber durch die Bildung eines Perhalogenacetons wenigstens nachgewiesen, dass sich auch diese Säure wie alle ähnlich constituirten Pentamethylenderivate spalten lässt.

Die Reduction der Tri- und der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure verläuft in beiden Fällen ganz gleichartig und führt zu Säuren, in welchen 2 Chloratome durch 2 Wasserstoffatome ersetzt sind. Sowohl die Trichlorsäure als auch die Tetrachlorsäure werden selbst durch die gelindesten Reductionsmittel überaus heftig angegriffen und, wenn man nicht sehr vorsichtig arbeitet, in schwierig fassbare Körper übergeführt. Am besten setzt man zur

ammoniakalischen Lösung langsam kleine Mengen Zinkstaub unter guter Kühlung so lange hinzu, bis sich die Flüssigkeit nicht mehr erwärmt, filtrirt, säuert an und extrahirt mit Aether. Der so erhaltene Rückstand krystallisirt sehr schwierig; man fügt daher Ammoniak hinzu, lässt langsam bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren und isolirt aus dem durch Abpressen am Thonteller gereinigten Ammonsalz die nunmehr fast reine Säure durch Ansäuern und Ausschütteln mit Aether. So erhält man aus der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $C_6H_3Cl_3O_5$, indess nur in unbefriedigender Ausbeute Monochlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $C_6H_5ClO_5$,



Dieselbe scheidet sich aus der ätherischen Lösung als ein weisses Pulver, aus mikroskopisch kleinen Nädelchen bestehend, ab, zeigt das gewöhnliche Verhalten dieser Säuren gegen Lösungsmittel und schmilzt bei 147° unter Zersetzung.

Ber. für $C_6H_5ClO_5$		Gefunden			
C	37.4	37.8	—	—	pCt.
H	2.6	2.7	—	—	»
Cl	18.4	—	18.4	18.4	»

Das Ammonsalz, $C_6H_3(NH_4)_2ClO_5$, die Dibasicität der Säure erweisend und, wie erwähnt, zur Reinigung derselben dienend, ist zwar leicht löslich in Wasser, krystallisirt aber ohne Schwierigkeit in kurzen, dicken Prismen. In feuchtem Zustande bräunt es sich leicht und wird am besten rein weiss erhalten, wenn es, mit wenig stark verdünntem Alkohol befeuchtet, auf Thonplatten getrocknet wird. Beim Erhitzen zersetzt es sich gegen 140°, ohne einen scharfen Schmelzpunkt zu zeigen.

Ber. für $C_6H_5ClO_5 + 2NH_3$		Gefunden			
C	31.8	31.1	—	—	pCt.
H	4.9	4.8	—	—	»
N	12.4	—	12.2	—	»
Cl	15.7	—	—	15.5	»

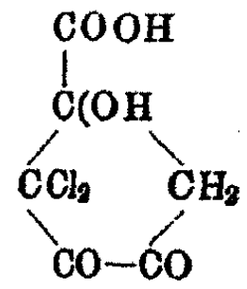
Von den Schwermetallsalzen erzeugen nur Blei-, Silber- und Quecksilberoxydulnitrat in neutraler Lösung eine Fällung.

Die reducirte Säure verhält sich in jeder Beziehung der ihr oben beigelegten Constitutionsformel entsprechend; die concentrirte Lösung ihres Ammonsalzes scheidet beim Versetzen mit salzsaurem Orthotoluylendiamin, besonders bei gelindem Erwärmen, ein gelbliches Azin

aus, und giebt sogar, was die ursprüngliche Trichlorsäure auffallender Weise nicht thut, mit Phenylhydrazinacetat sofort ein erst öliges, indess langsam erstarrendes Hydrazon. Auch concentrirte Schwefelsäure scheint die typische Umwandlung zu einer isomeren offenen Säure hervorzurufen. Die zu erwartende Monochlordiacetylglyoxylsäure, $COOH.CO.CH_2.CO.CO.CH_2Cl$, war indess nur als nicht krystallisirender Syrup zu erhalten, und wurde deshalb nicht näher untersucht.

Brom wirkt ebenfalls in normaler Weise. Anfangs scheint es die Säure zu einem Triketon zu oxydiren; erwärmt man die Säure in wässriger Lösung gelinde mit überschüssigem Brom, so trübt sich die Flüssigkeit rasch und scheidet alsdann in reichlicher Menge gelbliche Nadeln ab; dieselben schmelzen bei 91—92°, erfahren durch Ammoniak die bekannte Spaltung in Trihalogenmethan und Trihalogenacetamid, und sind daher mit dem Chlorpentabromaceton, $CClBr_2.CO.CBr_3$, identisch, welches zuerst aus der Dichlor-*R*-pentendioxycarbonsäure auf dieselbe Weise erhalten wurde [1]). Da auch hier neben dem Aceton noch Kohlen- und Oxalsäure auftreten, so hat sich also die für alle analog entstandenen Pentamethylen-Oxycarbonsäuren als typisch erkannte Spaltung auch hier vollzogen.

Das Reductionsproduct der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure ($C_6H_2Cl_4O_5 + H_2O$) ist eine Dichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure, $C_6H_4Cl_2O_5$, wahrscheinlich von der Formel



Dieselbe entsteht auch auf analoge Weise, indess in noch geringerer Ausbeute, wurde ebenfalls vermittelst ihres Ammonsalzes gereinigt, indess auch so nur als nicht erstarrender Syrup erhalten. Aus der Chlorbestimmung dieses Salzes vom Zersetzungspunkte 232° ersieht man, dass auch bei Reduction der Tetrachlorsäure zwei Chloratome durch 2 Wasserstoffatome ersetzt worden sind.

Ber. für $C_6H_2(NH_4)_2Cl_2O_5 + H_2O$	Gefunden
Cl 22.5	22.3 pCt.

Durch concentrirtes Natronhydrat liefert sie schon in der Kälte viel Oxalsäure, dagegen wird sie bei gleicher Temperatur durch Brom noch nicht in Dichlortetrabromaceton übergeführt.

[1]) Diese Berichte XXI, 1255.

Nachdem bis hierher das ursprüngliche Spaltungsproduct der Chloranilsäure durch unterchlorige Säure, die Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure auf ihr weiteres Verhalten gegen Hypochlorit studirt worden war, war es von Interesse, auch die der Trichlordiketopentamethylenoxycarbonsäure isomere offene Diketonsäure in derselben Hinsicht zu untersuchen.

II. Die Einwirkung des Hypochlorits auf Trichlordiacetylglyoxylsäure

ist der eben besprochenen insofern ähnlich, als bei Anwendung gleicher Moleküle die Trichlordiacetylglyoxylsäure, $C_6H_3Cl_3O_5 = COOH.CO.CHCl.CO.CO.CHCl_2$, in eine der oben behandelten Tetrachlorsäure isomere Säure, $C_6H_4Cl_4O_6$, und zwar ebenfalls unter denselben Bedingungen, d. i. nur allmählich und nur bei gewöhnlicher Temperatur, übergeht. Allein im Gegensatze zu dem gegen überschüssiges Hypochlorit nicht empfindlichen Pentamethylenderivat wird die isomere offene Säure hierbei sehr leicht zu einer Säure mit nur 3 Kohlenstoffatomen oxydirt.

Man löst trockene Trichlordiacetylglyoxylsäure in Sodalösung, bis die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagirt, fügt die der abgewogenen Säure gleichmoleculare Menge chlorfreien Natriumhypochlorites hinzu, lässt 1 Tag lang stehen, säuert dann an, und extrahirt mit Aether. Alsdann gewinnt man eine gut krystallisirende, luftbeständige, aber in allen Lösungsmitteln sehr leicht lösliche Säure in Form weisser Nädelchen, welche bei 146—147° unter Zersetzung schmelzen. Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Substanz führte zur Formel $C_6H_4Cl_4O_6$:

	Ber. für $C_6H_4Cl_6O_4$	Gefunden
C	22.9	23.1 pCt.
H	1.3	1.6 »
Cl	45.2	44.9 »

erwies also ihre Isomerie mit dem bei 216° schmelzenden Hydrate der Tetrachlordiketopentamethylenoxycarbonsäure. Sie ist das

Hydrat der Tetrachlordiacetylglyoxylsäure

und zwar, da sie mit Alkalien kein Chloroform abspaltet, nicht nach der Formel $COOH.CO.CHCl.CO.CO.CCl_3$, sondern folgendermaassen constituirt:

$$COOH.CO.CCl_3.CO.CO.CHCl_2 + H_2O = COOH.C(OH)_2.CCl_2.CO.CO.CHClH.$$

Die offene Tetrachlorsäure bildet auch, wie die Trichlordiacetylglyoxylsäure, mit Leichtigkeit ein Azin und sogar ein krystallisirendes Hydrazon; von der isomeren Oxysäure des Pentamethylens unterscheidet sie sich, wie bereits oben bemerkt, sehr wesentlich dadurch, dass sie

als offene Säure gegen überschüssiges Hypochlorit weit empfindlicher ist, als jene. Behandelt man Tetrachlordiacetylglyoxylsäure in neutraler Lösung nochmals mit 1 Mol. Natriumhypochlorit, oder, was natürlich bequemer ist, Trichlordiacetylglyoxylsäure von vornherein mit 2 Mol. Natriumhypochlorit genau auf die eben beschriebene Weise, so enthält der Aetherextract wieder eine andere, noch leichter erstarrende Säure. Dieselbe krystallisirt ebenfalls in Nadeln und ist sehr leicht löslich in Wasser, wird aber aus dieser Lösung durch concentrirte Salzsäure fast vollständig in dünnen Nadeln ausgefällt, und kann auf diese Weise von der unveränderten Säure getrennt und sofort vom constanten Schmp. 78—79° erhalten werden.

Die Zusammensetzung der lufttrockenen Säure entsprach der empirischen Formel $C_6H_6Cl_4O_7$; hiernach könnte es scheinen, als ob das Molekül der ursprünglichen Säure $C_6H_4Cl_4O_6$ gar keine Veränderung durch Oxydation erfahren, sondern einfach 1 Mol. Wasser aufgenommen hätte. Allein, wie unten gezeigt werden wird, enthält die Säure nur noch drei Kohlenstoffatome, besitzt also die Formel $C_3H_2Cl_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$, und ist nichts anderes als die bisher noch nicht bekannte

Dichlorbrenztraubensäure, $CCl_2H.CO.COOH + \frac{1}{2}H_2O$.

Ber. für $C_3H_2Cl_2O_3 + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden	
C	21.7	22.0	— pCt.
H	1.7	1.6	— »
Cl	42.8	—	42.7 »

Entsprechend dieser Auffassung verliert die Säure über Schwefelsäure Wasser, indem sie hierbei anfangs zusammenbackt und dann erst wieder pulvrig wird. Der nach obiger Formel berechnete Wassergehalt beträgt 5.4 pCt.; gefunden wurden 5.9 pCt.

Phenylhydrazin erzeugt fast augenblicklich eine Fällung; das so gebildete Hydrazon ist chlorhaltig, also wohl normal zusammengesetzt, während aus der längst bekannten Dibrombrenztraubensäure nach Nastvogel bekanntlich ein halogenfreies Dihydrazon unter Austritt von 2 Mol. Bromwasserstoff erzeugt wird.

Die Dichlorbrenztraubensäure konnte aus der Tetrachlordiacetylglyoxylsäure auf zweierlei Weise entstanden sein: erstens durch wirkliche Oxydation, wie bereits angenommen worden ist; zweitens aber auch durch einfache Spaltung der Tetrachlordiacetylglyoxylsäure unter dem Einflusse des Wassers, resp. Alkalis.

$$\begin{array}{l} COOH.CO.CCl_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad H \end{array} \begin{array}{l} | \\ | \\ | \end{array} \begin{array}{l} CO.CO.CHCl_2 \\ \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad OH \end{array} = 2\,COOH.CO.CHCl_2.$$

Allein diese letztere, an sich gar nicht unwahrscheinliche Annahme hat die experimentelle Prüfung nicht bestanden. Tetrachlordiace-

tylglyoxylsäure wird durch überschüssige Sodalösung nicht verändert; beim Stehenlassen mit reiner Natronlauge lässt sich zwar bald, und zwar mit zunehmender Einwirkungsdauer immer mehr und mehr Chlormetall nachweisen, allein daneben ist immer noch ursprüngliche Säure vom Schmp. 146° und nie Dichlorbrenztraubensäure vom Schmp. 78° vorhanden. Letztere entsteht also doch nur durch das unterchlorigsaure Salz, indem die eine Hälfte des Moleküles der Tetrachlordiacetylglyoxylsäure zu nicht weiter ermittelten Producten oxydirt wird:

$$COOH.CO.CCl_2.\boxed{CO.CO.CCl_2H} \rightarrow COOH.CO.CCl_2H.$$

Wie bereits oben bemerkt, ist die Dichlorbrenztraubensäure noch nicht dargestellt worden, und es musste daher erst bewiesen werden, dass in diesem Oxydationsproduct wirklich die betreffende Säure vorlag. Dies hätte wohl am einfachsten durch Ueberführung in die längst bekannte, und ähnlich, d. i. durch Chlorirung von Gallussäure erhaltene Trichlorbrenztraubensäure, die sogenannte Isotrichlorglycerinsäure, $CCl_3.C(OH)_2.COOH$, geschehen können. Allein, alle Chlorirungsversuche waren erfolglos; bei gewöhnlicher Temperatur wirkte weder Chlor noch Sulfurylchlorid, und bei höherer Temperatur wurde die Säure vollständig verbrannt. Auch entstand die letztere nicht aus Brenztraubensäure und Chlor. Dagegen gelang der gesuchte Nachweis durch Anwendung des Broms. Dasselbe erzeugte, zwar noch nicht bei 100°, wohl aber beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre mit der wässrigen Säure auf 120° ein Bromderivat, welches zufolge seines Verhaltens nichts anderes sein konnte als

Dichlorbrombrenztraubensäure, $CCl_2Br.CO.COOH$.

Dieselbe wird nach Vertreiben des Broms und Entfärben mit Schwefligsäure durch Aether extrahirt, und so, freilich nur in schlechter Ausbeute, in Form schöner, glänzender Spiesse erhalten, welche aus Wasser umkrystallisirt werden. Alsdann enthält die Säure 3 Moleküle Wasser, welche langsam über Schwefelsäure fortgehen:

Ber. für $3H_2O$	Gefunden
18.1	17.6 pCt.

Die Halogenbestimmung der lufttrockenen Säure ergab:

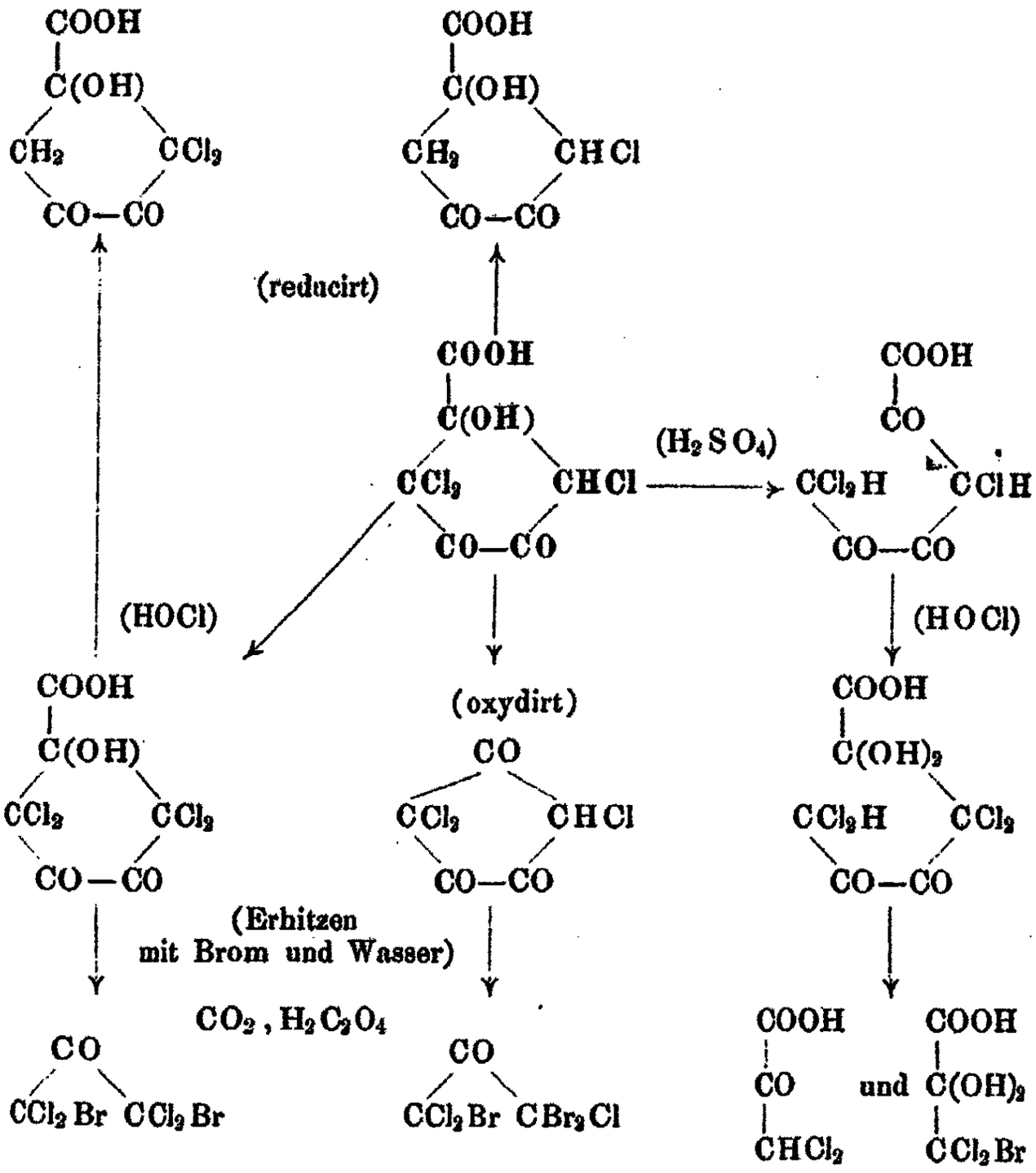
	Berechnet	Gefunden
Cl	24.5	24.0 pCt.
Br	27.6	27.5 »

Am schärfsten ist die Säure als Trihalogenbrenztraubensäure durch ihre Spaltungsproducte charakterisirt. In neutraler und saurer Lösung beständig, zerfällt sie durch überschüssiges Alkali oder Ammoniak schon in der Kälte augenblicklich und vollständig glatt in Dichlorbromoform und Oxalsäure, ganz entsprechend der Trichlor- und Tribrombrenztraubensäure,

$$CCl_2Br.CO.COOH + HOH = CCl_2BrH + COOH.COOH.$$

Damit ist natürlich bewiesen, dass das Oxydationsproduct der Tetrachlordiacetylglyoxylsäure wirklich Dichlorbrenztraubensäure ist.

Den Schluss dieser Untersuchung, bei welcher ich zuerst durch Hrn. Dr. O. Bally und sodann durch Hrn. Dr. E. Hagenbach in verdankenswerthester Weise unterstützt worden bin, bilde eine Uebersicht über sämmtliche directe und indirecte Spaltungsproducte der Chloranilsäure:



Zürich, im October 1889.

506. C. Hoffmann: Ueber Hydroxamsäuren der Fettreihe.

(Eingegangen am 21. October.)

Freies oder salzsaures Hydroxylamin wirkt schon bei gewöhnlicher Temperatur auf Fettsäureamide unter Abscheidung von Ammoniak und Bildung der bisher mit Ausnahme der Oxalohydroxamsäure völlig unbekannten Hydroxamsäuren der Fettreihe im Sinne der Gleichung:

$$C_nH_{2n+1}.CONH_2 + NH_2OH = NH_3 + C_nH_{2n+1}C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown OH\end{matrix}$$ [1])

Diese Reaction, welche sich sowohl mit freiem als mit salzsaurem Hydroxylamin vollzieht, ist in mehrfacher Hinsicht auffallend. Erstens weil ein Säureamid bekanntlich gegen Alkalien bei gewöhnlicher Temperatur stabil ist und daher auch von dem schwach basischen Hydroxylamin nicht angegriffen werden sollte; zweitens weil, wenn doch eine Einwirkung einträte, viel eher unter Abscheidung von Wasser Ersatz des Carbonylsauerstoffs durch Oximid und Entstehung eines Amidoxims, $C_nH_{2n+1}C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown NH_2\end{matrix}$, zu erwarten gewesen wäre, um so mehr, als bereits von Tiemann aus Thioacetamid Aethenylamidoxim erhalten worden ist[2]).

Nach einigen vorläufigen Versuchen über die Einwirkung von Acetamid auf Hydroxylamin glaubte ich anfangs auch, dass die Reaction in diesem letzteren Sinne stattgefunden hätte, besonders da die Lösung nach einiger Zeit gewisse Reactionen des Aethenylamidoxims zeigte, welche indessen, wie später erkannt wurde, auch bei der Acethydroxamsäure eintreten; so wurde vor allem durch ammoniakalische Kupferlösung ein Niederschlag gefällt, welcher dem Aussehen und Kupfergehalte nach dem Aethenylamidoxim-Kupfer entsprach. Diese Beobachtungen, welche bereits am Polytechnikum in Dresden vor zwei Jahren gemacht wurden, veranlassten mich daher zu einer kurzen Notiz in letzterem Sinne [3]), der ich erst jetzt weitere Mittheilungen folgen lassen kann. Die irrige Meinung, welche ich dort aussprach, möchte ich hiermit zugleich berichtigt wissen.

Die aus Hydroxylamin und Acetamid entstehende Substanz ist also nicht Aethenylamidoxim, sondern vielmehr

Acethydroxamsäure, $CH_3C\begin{matrix}\diagup NOH \\ \diagdown OH\end{matrix}$

---

[1]) Zur Constitution der Hydroxamsäure siehe Lossen, Ann. Chem. Pharm. 252, 170.

[2]) Diese Berichte XIX, 1669.

[3]) Diese Berichte XX, 2204.

Dieselbe wird vollständig rein und in nahezu quantitativer Ausbeute folgendermaassen gewonnen: Aus äquivalenten Mengen von Acetamid und salzsaurem Hydroxylamin wird eine concentrirte wässrige Lösung hergestellt, die so lange sich selbst überlassen bleibt, bis sie Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Man säuert nachher mit Essigsäure schwach an und versetzt nun mit essigsaurem Kupfer im Ueberschuss; das Kupfersalz der Acethydroxamsäure scheidet sich sodann als ein fast unlöslicher, dunkelgrüner, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und öfterem Waschen, das immer einige Zeit in Anspruch nimmt, in Alkohol suspendirt und mit Schwefelwasserstoffgas zerlegt wird. Aus der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Lösung hinterbleibt beim Verdunsten das

Hydrat der Acethydroxamsäure, $CH_3.C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix} + \frac{1}{2}H_2O$.

Dasselbe krystallisirt in spiessigen Aggregaten oder auch in wohl ausgebildeten Individuen, welche anscheinend dem monoklinen Systeme angehören, ist sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, aber unlöslich in Aether, so dass es aus einer genügend concentrirten alkoholischen Lösung mit Aether ausgefällt werden kann; alsdann schmilzt das Hydrat bei 58—59°, jedoch nicht scharf.

Ber. für $C_2H_5O_2N + \frac{1}{2}H_2O$		Gefunden		
C	28.57	28.53	—	pCt.
H	7.10	7.10	—	»
N	16.67	—	17.07	»

Wie die übrigen Hydroxamsäuren zeigt auch diese Verbindung, in saurer oder neutraler Lösung mit Eisenchlorid versetzt, die dunkelkirschrothe Färbung, mit welcher Reaction sich selbst ganz geringe Mengen noch deutlich nachweisen lassen. Die saure Natur derselben documentirt sich durch die Existenz des oben erwähnten charakteristischen Kupfersalzes; Mercuri- und Bleisalze werden von ihr nicht gefällt, ammoniakalische Silberlösung reducirt sie bereits in der Kälte. Uebrigens reagirt die Acethydroxamsäure im Gegensatz zur Oxalohydroxamsäure und den aromatischen Hydroxamsäuren neutral. Aus heissem Wasser krystallisirt sie unverändert heraus; Salzsäure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht spaltend ein, wohl aber in der Hitze.

Das auf obige Weise erhaltene Hydrat giebt im Vacuum über Schwefelsäure allmählich das Krystallwasser ab; die wasserfreie Substanz schmilzt alsdann bei 87—88° und zersetzt sich langsam gegen 100°.

Ber. für $C_2H_5O_2N$		Gefunden		
C	32.00	31.87	—	pCt.
H	6.66	6.43	—	»
N	18.67	—	19.10	»

Wegen der grossen Hygroskopicität der Acethydroxamsäure konnte dieselbe auch im vollständig wasserfreien Zustande nicht krystallisirt erhalten werden; denn selbst trockene Präparate, welche aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurden, schmolzen stets niedriger als bei 87°.

Auch Formamid reagirt nach vorläufigen Versuchen mit Hydroxylamin; die Formhydroxamsäure scheint indess viel schwieriger isolirbar zu sein.

Acetanilid setzt sich als phenylirtes Acetamid ebenfalls mit Hydroxylamin, analog dem oben gegebenen Schema, um in Acethydroxamsäure und Anilin. Allein hier geschieht die Einwirkung erst bei erhöhter Temperatur und selbst nach stundenlangem Kochen der alkoholischen Lösung beider Substanzen finden sich noch immer bedeutende Mengen von Anilid in derselben vor.

Dass Hydroxylamin auf aromatische Säureamide einwirkt, zeigt folgender, mit Benzamid ausgeführter Versuch: Eine alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Benzamid und freiem Hydroxylamin wurde etwa 10 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dieselbe färbte sich nachher mit Eisenchlorid versetzt und gab nach dem Ansäuern mit Essigsäure auf Zusatz von essigsaurem Kupfer in ziemlicher Menge einen dunkelgrünen voluminösen Niederschlag, der nach dem Abfiltriren, in verdünnter Salzsäure gelöst, Benzhydroxamsäure, $C_6H_5C\begin{matrix}NOH\\OH\end{matrix}$, in Form rhombischer Blättchen vom Schmelzpunkte 124—125° hinterliess.

Ber. für $C_7H_7O_2N$		Gefunden
N	10.22	10.8 pCt.

Indess erwies gerade der letzte Versuch die geringere Reactionsfähigkeit der aromatischen Säureamide gegenüber Hydroxylamin. Wenn sich also nunmehr Hydroxamsäuren auf drei verschiedene Weisen vermittelst Hydroxylamin erhalten lassen, nämlich erstens aus Säurechloriden (Lossen), zweitens aus Säureäthern (Jeanrenaud), drittens aus Säureamiden (Hoffmann), so wird man die erste Methode vorzugsweise bei der Benzolreihe, die zweite ebenfalls bei aromatischen Säuren, ausschliesslich aber bei Orthooxysäuren anwenden, wogegen die dritte in der Fettreihe entschieden den Vorzug verdient.

In Zukunft gedenke ich noch über andere Hydroxamsäuren der aliphatischen Reihe, besonders über die Formhydroxamsäure sowie über Reactionen derselben Mittheilungen zu machen.

Zürich, Laboratorium des Hrn. Prof. A. Hantzsch.

507. Emanuel Glatzel: Darstellung von Mangan aus Manganchlorür und Magnesium.

(Eingegangen am 28. October.)

Zur Herstellung des Mangans dienten bisher folgende Methoden: 1) die Reduction der Manganoxyde mit Kohle bei sehr hoher Temperatur, 2) die Behandlung des entwässerten Manganchlorürs oder Manganfluorürs mit Natrium, 3) die Destillation von Manganamalgam und 4) die Elektrolyse von Manganchlorür.

Ich habe es versucht, das Mangan aus entwässertem Manganchlorür, welches mit Chlorkalium vermengt eingeschmolzen wurde, und Magnesium darzustellen, und es ist mir auf diese Weise gelungen, das Mangan schnell, sicher, in wohlgeschmolzenem Zustande und fast völlig rein zu erhalten.

Bei der Herstellung verfahre ich wie folgt: Ich entwässere mir zunächst das krystallisirte Manganchlorür in einer Porzellanschale durch Erhitzen, pulverisire die erhaltene Masse und mische 100 g des Pulvers mit 200 g gut getrocknetem und zerkleinertem Chlorkalium innig zusammen. Dieses Gemenge schütte ich darauf in einen hessischen Tiegel, stampfe dasselbe etwas zusammen, bedecke den Tiegel lose mit einem Deckel und schmelze dann die Masse in einem Windofen ein. Hierzu ist nur eine mässige Hitze erforderlich. Sobald der Inhalt des Tiegels eben geschmolzen ist, sich aber derselbe auf keinen Fall bereits so hoch erhitzt hat, dass er in weissen Nebelmassen zu verdampfen beginnt, nehme ich den Deckel ab und werfe in 4 bis 5 Portionen 15 g Magnesium in Stückform (jedes Stück also ca. 3 bis 4 g schwer) in Zwischenräumen von 2—3 Minuten hinein. Das Magnesium taucht nach kurzer Zeit in die geschmolzene Masse unter, und es vollzieht sich die Einwirkung desselben auf das Manganchlorür grösstentheils ohne jegliches Geräusch, manchmal aber auch unter Gekreisch. War der Tiegel von vornherein so hoch erhitzt, dass die Schmelze bereits in weissen Nebelmassen zu verdampfen beginnt, so erfolgt beim Hineinwerfen des Magnesiums in diese überhitzte Masse die Reaction unter Gepolter so heftig, dass der gesammte Inhalt des Tiegels herausgeschleudert wird. In diesem Falle lasse ich daher den Tiegel zunächst so weit abkühlen, bis sich die Masse in demselben wieder in ruhigem Fluss und dunkler Rothgluth befindet und setze dann erst das Magnesium hinzu. Nach erfolgter Einwirkung des Magnesiums auf die im Tiegel enthaltene Masse bedecke ich den

Tiegel wieder mit dem Deckel, gebe darauf scharfes Feuer und überlasse den Tiegel nunmehr sich selbst, bis der Ofen völlig abgekühlt ist. War die durch das Scharffeuer erzeugte Hitze im Ofen nicht zu hoch, so findet man beim Zerschlagen des Tiegels am Boden desselben einen wohlgeflossenen Regulus unter einer Schlacke vor, welche oben rosa, nach unten aber grauschwarz gefärbt ist und aus Chlorkalium sowie unzersetztem, überschüssig angewendeten Manganchlorür und aus Metallkügelchen besteht, welche mit dem Regulus nicht zur Vereinigung gelangt sind; war die Hitze im Ofen jedoch sehr hoch, so ist das Chlorkalium nebst dem unzersetzten Manganchlorür völlig verdampft und der Regulus findet sich oberflächlich etwas oxydirt ohne Schlackenbedeckung vor. In letzterem Falle ist die Ausbeute grösser, da hierbei gesonderte Metalltheilchen nicht auftreten, sondern alles Mangan zu einem einzigen Stück vereinigt ist. Bei Anwendung der angegebenen Mengen Manganchlorür, Chlorkalium und Magnesium erhält man 20—25 g Mangan.

Das so dargestellte Mangan lässt sich durch einen einzigen, kräftigen Hammerschlag in mehrere Stücke zertheilen. Diese sind auf den frischen Bruchflächen, welche uneben sind, weissgrau und metallisch glänzend. In einer, mit einem Glasstöpsel versehenen Flasche aufbewahrt, erhält sich der metallische Glanz mehrere Monate lang. An feuchter Luft liegend werden die Bruchflächen schwach bräunlich gefärbt. Die Stücke sind so hart, dass eine gute Stahlfeile auf sie ohne Einwirkung ist. Ein Hufeisenmagnet, welcher mit Leichtigkeit ein Kilogramm Eisen zu tragen im Stande ist, übt selbst auf die kleinsten Splitter des Mangans keine Einwirkung aus. Schwefelsäure, Salzsäure und Salpetersäure lösen das Metall sehr leicht auf. Zwei Proben hinterliessen hierbei Kieselsäure, andere nur Spuren von schwarzen Flocken. Diejenigen Proben, welche bei ihrer Lösung in Säuren einen Kieselsäuregehalt aufwiesen, unterschieden sich schon äusserlich dadurch von den anderen, dass sie weit spröder als diese waren und muscheligen Bruch zeigten. Drei Proben wurden auf ihren Magnesiumgehalt untersucht, derselbe erwies sich in allen drei Fällen als minimal.

Die sehr verschiedenen Angaben über das specifische Gewicht des Mangans veranlassten mich, dasselbe mit den besten erhaltenen Proben zu bestimmen. Die hierbei erhaltenen Resultate sind in folgender Tabelle zusammengestellt:

1. Gewicht des Mangans in der Luft bei 22° C.	2. Gewicht des Mangans im Wasser von 22° C.	3. Aus 1 u. 2 berechnetes Gewicht eines gleichen Volumens Wasser von 22° C.	4. Aus 1 u. 3 berechnetes specifisches Gewicht des Mangans bei 22° C.	5. Mittleres aus 4 berechnetes specifisches Gewicht des Mangans bei 22° C.
1. 2.2563 g	1.9521 g	0.3042 g	7.4171	
2. 2.4590 »	2.1270 »	0.3320 »	7.4066	
3. 2.0562 »	1.7775 »	0.2787 »	7.3778	7.3921
4. 2.6521 »	2.2921 »	0.3600 »	7.3669	

Ich fand also für das Mangan bei einer Temperatur von 22° C. ein mittleres specifisches Gewicht von 7.3921. Bergmann giebt dasselbe zu 7.0, Hjelm zu 7.0, John zu 8.01, Loughlin zu 7.84 bis 7.99 und Brunner zu 7.138 bis 7.206 an.

Breslau, im October 1889. Laboratorium der Königl. Oberrealschule.

---

508. Th. Poleck: Ueber Oxysulfide des Quecksilbers.

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

(Eingegangen am 30. October.)

In meiner mit C. Goercki[1]) gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchung »über neue Sulfochloride des Quecksilbers« bemerkte ich am Schluss:

»Alle Sulfochloride des Quecksilbers werden durch Kaliumhydroxyd schon bei gewöhnlicher Temperatur, rascher jedoch bei 100° zersetzt. Sie nehmen, auch die weisse Verbindung, eine tief schwarze Farbe an und das ganze Chlor der Verbindung befindet sich in der Lösung. Salzsäure entzieht dem schwarzen Körper Quecksilberoxyd. Es entsteht nun die Frage, ob das Kaliumhydroxyd die Verbindung vollständig zersetzt, so dass der schwarze Körper als ein Gemisch von Quecksilbersulfid und -oxyd anzusehen ist, oder ob nur Chlor gegen Sauerstoff ausgewechselt wird und wir hier entsprechende Oxysulfide, n Hg S . Hg O, zu sehen haben, wofür die tief schwarze

[1]) Diese Berichte XXI, 2412.

Farbe dieser Zersetzungsproducte und auch die Analogie mit den Oxysulfiden des Kupfers zu sprechen scheint.«

»Der Umstand, dass es H. Rose nicht gelang, durch Digestion von frisch gefälltem Quecksilberoxyd und -sulfid ein Oxysulfid zu erhalten, ist nicht zu vergleichen mit der Entstehung des letzteren in statu nascendi aus den Sulfochloriden. Immerhin aber ist dieser Beweis noch nicht vollständig geführt und wir behalten uns daher die weitere Untersuchung der Oxysulfide des Quecksilbers vor.«

Ich habe nun diese Frage mit Unterstützung des Hrn. Goercki, wofür ich ihm hierdurch meinen Dank ausspreche, zur Entscheidung gebracht.

Die Sulfochloride des Quecksilbers waren der Ausgangspunkt dieser Untersuchung. H. Rose [1]) hatte bereits vor 60 Jahren gezeigt, dass der schwarze Körper, welcher durch Einwirkung von Kali auf das weisse Quecksilbersulfochlorid, $2\,HgS\,.\,HgCl_2$, entsteht und welchem die Zusammensetzung $2\,HgS\,.\,HgO$ entsprechen würde, die ganze Menge des Quecksilberoxyds an verdünnte Salzsäure abgiebt, während schwarzes Quecksilbersulfid zurückbleibt. Dasselbe Verhalten zeigten sämmtliche in der citirten Abhandlung beschriebenen Sulfochloride. Sie gaben ihr Quecksilberoxyd nicht blos an verdünnte Salzsäure, sondern auch an verdünnte Schwefelsäure, Salpetersäure und auch an Essigsäure ab, wobei im letzteren Fall die bereits bekannte krystallisirte weisse Doppelverbindung von Mercuriacetat und Quecksilbersulfid, $HgS\,.\,(CH_3COO)_2Hg$, entstand. Auch Verbindungen mit schwächeren Affinitäten wie Formamid entzogen den vermeintlichen Oxysulfiden Quecksilberoxyd.

Bei der Untersuchung der Sulfochloride des Quecksilbers war das von Görcki entdeckte Verhalten derselben zu einer concentrirten Jodkaliumlösung beim Erhitzen auf 130—150° im zugeschmolzenen Rohr ebenso charakteristisch wie entscheidend dafür gewesen, dass die Sulfochloride, welche mehr als 2 Molekeln Schwefelquecksilber auf eine Molekel Quecksilberchlorid enthielten, nicht Gemenge, sondern chemische Verbindungen waren, weil nur in diesem Fall das Quecksilbersulfid sich in seiner rothen Modification aus der Verbindung abschied, während das Quecksilbersulfid für sich beim Erhitzen mit Wasser oder mit Jodkaliumlösung auf 150° C. unverändert schwarz blieb. Wurde absichtlich den Sulfochloriden ein Ueberschuss von schwarzem Quecksilbersulfid zugesetzt und dieses Gemisch dann mit Jodkaliumlösung bei 150° längere Zeit erhitzt, so konnte auch hier das unveränderte schwarze Quecksilbersulfid sehr leicht mit dem unbewaffneten Auge von der rothen Modification des aus den Sulfochloriden stammenden Quecksilbersulfids unterschieden werden.

---

[1]) Poggendorff's Annalen 13, 59.

Diese Reaction verlief nun bei den in der Behandlung der Sulfochloride mit Kaliumhydroxyd entstandenen vermeintlichen Oxysulfiden des Quecksilbers völlig negativ. Beim längeren Erhitzen derselben mit Jodkaliumlösung auf 140° wurde wohl alles Quecksilberoxyd gelöst, das Quecksilbersulfid blieb aber mit schwarzer Farbe zurück, war also mit dem Quecksilberoxyd nicht chemisch verbunden gewesen.

Es sind daher Oxysulfide des Quecksilbers bis jetzt nicht bekannt, ihre Existenz überhaupt sehr unwahrscheinlich.

Dasselbe gilt aber auch von den Oxysulfureten des Kupfers, auch sie scheinen nicht zu existiren, wie durch eine von mir veranlasste, nächstens erscheinende Arbeit von Kliche bewiesen werden wird.

Breslau, im October 1889.

---

509. Th. Poleck: Ueber die chemische Constitution des Safrols.

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

(Eingegangen am 30. October.)

In seiner Abhandlung »zur Oxydation ungesättigter Verbindungen« streift Georg Wagner[1]) das Safrol und beanstandet die von Schiff[2]) zuerst mitgetheilte Beobachtung, dass bei der Oxydation des Safrols durch Kaliumpermanganat neben Ameisen- und Oxalsäure Propionsäure entstehe. Auf Grund der damaligen Untersuchungsresultate erschien die Annahme einer Methyl- und einer Propylgruppe in der Molekel des Safrols gerechtfertigt und daher die Anwesenheit der Propionsäure unter den Oxydationsproducten nicht gerade auffallend. Als jedoch bei vorsichtiger Oxydation des Safrols die Piperonylsäure erhalten wurde, fiel jene Auffassung und das Safrol musste nun als der Methylenäther eines Allyldioxybenzols, $C_6H_3(O_2CH_2)C_3H_5$, aufgefasst werden. Wagner meint nun, dass die Entstehung der Propionsäure neben der Piperonylsäure sich mit dieser Formel nicht vereinen lasse und dass daher das Safrol keine einheitliche Verbindung darstellen würde.

Die Berechtigung dieses Einwurfes war nicht zu verkennen, er war wichtig genug, um den Gegenstand noch einmal einer experimentellen Prüfung zu unterziehen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3355.
[2]) Diese Berichte XVII, 1935.

Ungefähr 50 g Safrol wurden mit einer 4procentigen Lösung von Kaliumpermanganat nach und nach in der Weise behandelt, dass nach eingetretener Entfärbung die Flüssigkeit von dem Manganniederschlage und dem nicht angegriffenen Safrol abfiltrirt und dieses Magma wiederholt in derselben Weise mit neuen Mengen der Kaliumpermanganatlösung so lange behandelt wurde, bis keine Entfärbung derselben mehr eintrat. Auf diese Weise war das Safrol vollständig oxydirt.

Die vereinigten Filtrate wurden in einem mit Kühler versehenen Kolben abgedampft und das trübe Destillat wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Nach dessen Verdunstung blieb das Piperonal in Krystallen zurück, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den angenehmen Geruch dieses Körpers und den Schmelzpunkt 37° C. besassen.

Der durch Abdampfen concentrirte Destillationsrückstand wurde mit Phosphorsäure übersättigt, wobei sich die in kaltem Wasser unlösliche Piperonylsäure ausschied, und nach deren Trennung von der Flüssigkeit die flüchtigen Säuren mit Wasserdampf abdestillirt. In dem Destillat musste sich die Propionsäure neben Ameisensäure und eventuell Essigsäure befinden.

Ihre Trennung wurde nach dem von Linnemann[1]) angegebenen Verfahren ausgeführt. Das Destillat wurde mit einem Ueberschuss von Bleioxyd eingedampft, der Abdampfrückstand mit Wasser von ca. 30° ausgezogen und die filtrirte Lösung siedend eingekocht. Bei Gegenwart von Propionsäure scheidet sich ihr basisches Bleisalz beim Kochen aus und kann auf diese Weise durch siedend heisses Filtriren von den Bleisalzen der Ameisen- und Essigsäure getrennt werden.

In wiederholten Versuchen wurde jedoch keine Spur einer Ausscheidung eines Salzes erhalten, es war daher Propionsäure unter den Oxydationsproducten des Safrols nicht vorhanden.

Dagegen konnte in der Lösung der Bleisalze Essigsäure und Ameisensäure mit Leichtigkeit nachgewiesen werden. Diese Lösung wurde eingedampft, dann mit verdünnter Schwefelsäure destillirt und das Destillat mit überschüssigem Silberoxyd zur Zerstörung der Ameisensäure erhitzt. Aus dem Filtrat wurde das Silberacetat in Krystallen erhalten und seine Identität durch die Analyse festgestellt.

0.8401 g gaben 0.5409 g Silber, entsprechend 64.38 pCt. Silber.

Das Silberacetat enthält 64.67 pCt. Silber.

In dem ursprünglichen Destillationsrückstand wurde die Oxalsäure durch die bekannten Reactionen und die Analyse nachgewiesen.

Das Safrol giebt daher bei seiner Oxydation mit Kaliumpermanganat Piperonal, Piperonylsäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure, dagegen keine Propionsäure.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 160, 224.

Es lässt sich wohl vermuthen, aber jetzt nicht mehr feststellen, wodurch der Irrthum in der Arbeit von Schiff, die Verwechslung der Essigsäure mit der Propionsäure, veranlasst wurde.

Unter solchen Umständen kann ein Zweifel an der Richtigkeit der gegenwärtigen Auffassung des Safrols als des Methylenäthers eines Allyldioxybenzols nicht weiter aufrecht erhalten werden.

Hrn. Dr. Welzel bin ich für seine Unterstützung bei dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Breslau, im October 1889.

---

510. Th. Poleck und K. Thümmel[1]): Vinylalkohol, ein ständiger Begleiter des Aethyläthers.

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

(Eingegangen am 30. October.)

Bei der Untersuchung der Quecksilberoxychloride, welche K. Thümmel[2]) im pharmaceutischen Institut zu Breslau ausgeführt hatte, versuchten wir das Quecksilbermonoxychlorid in reiner Kalium- oder Natriumbicarbonatlösung durch Schütteln mit Aether vom überschüssigen Quecksilberchlorid zu befreien. Dies gelang jedoch nicht, da nach 10—20 Minuten die klare Flüssigkeit sich trübte und dann weiterhin einen amorphen, weissen Niederschlag absetzte. Durch Schütteln mit erneuten Mengen Aether konnte schliesslich die ganze Menge des Quecksilbers bis auf gelöst bleibende Spuren in den Niederschlag übergeführt werden. Es stellte sich nun bald heraus, dass nicht blos dieser eine, aus einer Breslauer Droguenhandlung bezogene und aus Süddeutschland stammende Aethyläther diese eigenthümliche Reaction mit dem in der Kaliumbicarbonatlösung gelösten Quecksilbermonoxychlorid zeigte, sondern dass Aether aus den verschiedensten Bezugsquellen, selbst auch jener aus reinem Aethylalkohol und reiner Schwefelsäure im Laboratorium des Instituts wiederholt dargestellte und in den verschiedenen Phasen seiner Darstellung aufgefangene Aether, dasselbe auffallende Verhalten besass.

---

[1]) Wir geben hier nur den wesentlichen Auszug dieser umfangreichen Untersuchung, welche vollständig und mit allen analytischen Daten im Novemberheft 1889 des Archivs der Pharmacie erscheinen wird.

[2]) Arch. d. Pharm. 1885, 918.

Wir können daher den hier in Frage stehenden Körper nicht als eine Verunreinigung des Aethyläthers, sondern müssen ihn als seinen beständigen Begleiter ansehen.

Wir haben uns bereits auf der Naturforscherversammlung zu Berlin in der Section für Pharmacie über die wahrscheinliche Zusammensetzung des weissen Niederschlags ausgesprochen und dafür eine Formel aufgestellt, welche wir gegenwärtig lediglich bestätigen können, obwohl es uns erst später gelungen ist, den betreffenden Begleiter des Aethers abzuscheiden und seine chemische Natur festzustellen.

Diese Reaction des Aethers ist früher noch nicht beobachtet worden; doch liegen seit dem Jahre 1885 eine ganze Reihe von Beobachtungen über Verunreinigungen des Aethyläthers vor, von denen eine Anzahl auf Eigenschaften sich beziehen, welche auch von uns in allen Fällen beobachtet wurden, in welchen der in Rede stehende Niederschlag aus dem Aether erhalten werden konnte.

Wenn man ein klares Gemisch von 4.5 Volumen einer gesättigten Lösung von Kaliumbicarbonat und einem Volumen gesättigter Quecksilberchloridlösung, also eine alkalische Lösung von Quecksilbermonoxychlorid — wir wollen diese Lösung im Folgenden der Kürze wegen stets mit Quecksilberlösung bezeichnen — mit Aether schüttelt, so fängt die Mischung nach 10—20 Minuten an sich zu trüben und scheidet dann in ihrem wässrigen Theil einen weissen, amorphen Niederschlag ab, welcher nach dem Trocknen ein leichtes, amorphes, schwach gelblich-weisses Pulver darstellt. Setzt man wiederholt neue Mengen Aether zur Quecksilberlösung, so geht allmählich die ganze Menge des Quecksilbers in den Niederschlag, während andererseits dem Aether der betreffende Körper vollständig entzogen werden kann. Wird die Aetherschicht abgehoben und rectificirt, so wird die Quecksilberlösung durch das Destillat nicht mehr gefällt.

Die Ausbeute an diesem Niederschlage war sehr ungleich, sie schwankte zwischen 0.89 und 6.64 pCt. Wir haben, um die nothwendige Menge für unsere Versuche zu gewinnen, nach und nach wohl über 200 kg Aether zu seiner Darstellung verbraucht. Der zu den Versuchen benutzte Aether war meist neutral, er schied in den meisten Fällen Jod aus Jodkalium aus und bräunte Kalilauge. Nach dem Schütteln mit der Quecksilberlösung hatte er die letztere Eigenschaft vollständig verloren. Wir haben uns durch die sorgfältigsten Versuche von der Abwesenheit des Acetaldehyds in dem benutzten Aether überzeugt. In keinem einzigen Fall erhielten wir durch ammoniakalische Silberlösung einen Silberspiegel oder durch Einleiten von trockenem Ammoniakgas Aldehydammoniak. Auch scheidet Aldehyd weder Jod aus Jodkalium ab, noch giebt er mit Quecksilberlösung den weissen Niederschlag, wie uns zahlreiche Versuche bewiesen haben. Die

Anwesenheit von Aldehyd ist daher unter allen Umständen ausgeschlossen.

Durch zahlreiche Versuche wurde festgestellt, dass der auf Quecksilberlösung reagirende Körper dem Aether entzogen werden konnte:

1. Durch die in Rede stehende Quecksilberlösung.
2. Durch Behandeln des Aethers mit Kalilauge oder festem Kaliumhydroxyd.
3. Durch wiederholtes Ausschütteln mit Wasser.
4. Durch Behandeln mit Brom.
5. Durch Destillation mit Phenylhydrazin, wobei im Rückstande sich eine krystallisirende Verbindung abscheidet.

Der weitere Gang der Untersuchung wurde wesentlich bestimmt durch die Kenntniss des Verhaltens und der Zusammensetzung des weissen Quecksilberniederschlags.

Dieser völlig amorphe Niederschlag wurde, bis 100° erhitzt, gelb, beim Erkalten wieder weiss. Im Glasrohr stärker erhitzt, bläht er sich bei ca. 170° wie Rhodanquecksilber auf sein 8—10faches Volumen auf zu einer grauen, lockeren Masse unter Entwicklung eines mit blauer Flamme brennenden Gases. Noch stärker erhitzt sublimirt metallisches Quecksilber und Quecksilberchlorid unter Zurücklassung von Kohle.

Unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löst sich der Niederschlag besonders leicht vor dem Trocknen in Salzsäure, Salpetersäure und Cyanwasserstoff, nach dem Trocknen jedoch vollständig nur beim Kochen. In concentrirter Schwefelsäure ist er selbst unter diesen Umständen unlöslich. Er hält hartnäckig kleine Mengen Chlorkalium zurück.

Gegen Kaliumhydroxyd verhält sich das weisse Pulver eigenthümlich. Wird es mit Kalilauge anhaltend gekocht, so bildet sich ein mehr oder weniger schwarzer oder dunkel graugrüner Niederschlag, welcher in Kalilauge vollständig unlöslich ist, während aus dem alkalischen Filtrat durch Salpetersäure ein voluminöser weisser Niederschlag in relativ geringerer Menge gefällt wurde. Es entstehen ca. 67 pCt. des schwarzgrauen Pulvers, welches völlig chlorfrei ist und beim Kochen mit concentrirter Essigsäure bis auf eine geringe Menge metallischen Quecksilbers zu einem krystallisirten Acetat sich löst, aus welchem es durch Kalilauge mit allen seinen Eigenschaften wieder erhalten werden kann. Es löste sich ferner vollständig in Salpetersäure und Königswasser, nicht in Salzsäure.

Als der eine von uns (Thümmel) ca. 0.1g des schwarzen Pulvers in eine trockene Röhre brachte, um sein Verhalten in der Wärme zu beobachten, und dasselbe langsam im Paraffinbade erhitzte, trat bei 157° C. eine überaus heftige Explosion ein von der Stärke eines

Kanonenschusses. Sämmtliche Geräthe wurden zertrümmert und ihre Stücke weit umher geschleudert. Durch Schlag explodirte die Verbindung nicht.

Bei der Analyse des ursprünglichen weissen Queckeilberniederschlages waren einige Schwierigkeiten zu überwinden. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler, wobei ein aldehydartiger Geruch sich entwickelte, wurde der Körper in Lösung gebracht, aus dieser das Quecksilber mit Schwefelwasserstoff gefällt und im Filtrat das Chlorkalium bestimmt, während die Gesammtmenge des Chlors durch Schmelzen des Körpers mit Natriumcarbonat in Chlornatrium übergeführt wurde. Kohlenstoff und Wasserstoff wurden in einem am vorderen Ende zu zwei Kugeln ausgezogenen Rohr mit Bleichromat im Sauerstoffstrom bestimmt.

Zur Analyse wurden Präparate der verschiedensten Darstellung und Fällung verwandt. Nach Abzug der wechselnden Mengen von Chlorkalium wurden im Mittel von fünf Analysen, welche nur wenig von einander abweichen, nachstehende Resultate erhalten:

	Gefunden	Berechnet
Hg	82.23	82.20 pCt.
Cl	10.05	9.73 »
C	3.32	3.28 »
H	0.40	0.41 »
O	4.00	4.38 »
	100.00	100.00 pCt.

Daraus berechnet sich als einfachste Beziehung der Atomgewichte die Formel $Hg_3Cl_2O_2C_2H_3$, welche zweifellos die Vinylgruppe enthält und daher folgenden Ausdruck erhalten kann:

$$\begin{matrix} CH_2 \\ \vdots \\ CHOHgOHgHgCl_2. \end{matrix}$$

Diese Verbindung ist daher als ein Vinylquecksilberoxychlorid anzusprechen, welches in nachstehender Weise aus dem im Aether enthaltenen Vinylalkohol entsteht, wie wir später beweisen werden:

$$2C_2H_3OH + 2HgOHgCl_2 + 2HgCl_2 + 2KHCO_3 = 2\begin{Bmatrix} CH_2 \\ CHOHgOHgHgCl_2 \end{Bmatrix} + 2KCl + 2CO_2 + 2H_2O.$$

Die Analyse des schwarzen explosiven Niederschlages wurde in der vorstehend beschriebenen Weise ausgeführt, nur war sie wesentlich dadurch vereinfacht, dass der explosive Körper weder Chlor noch Kalium enthielt, erschwert aber wurde sie durch seinen Gehalt an Quecksilberoxydul, welches beim Trocknen sich zerlegt und sowohl Verluste an Quecksilber wie auch an Wasser herbeiführte, wie sich dies in den Resultaten der Analyse ausspricht.

In sechs Analysen wurden im Mittel erhalten:

	Gefunden	Berechnet
Hg	90.98	89.59 pCt.
C	2.62	2.68 »
H	0.37	0.56 »
O	6.03	7.17 »
	100.00	100.00 pCt.

Hieraus berechnet sich als einfachster Ausdruck der Verhältnisse der Atomgewichte die Formel $Hg_4C_2H_5O_4$. Wegen der überaus heftigen Explosion dieser Verbindung muss in ihr eine Acetylengruppe vorausgesetzt werden. Es würde unter solchen Umständen dieser Körper als eine Mischung von Quecksilberoxydul und Acetylenquecksilber von analoger Zusammensetzung wie Acetylenkupfer und Acetylensilber anzusehen sein und dies in der Formel

$$HC:CHgHg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$$

den entsprechenden Ausdruck finden.

Diese Formel findet ihre Bestätigung durch die Zusammensetzung des Acetats des explosiven Körpers. Wie bereits erwähnt, löst er sich beim Kochen in concentrirter Essigsäure bis auf eine kleine Menge metallischen Quecksilbers auf und giebt beim vorsichtigen Abdampfen, wobei sich noch kleine Mengen metallisches Quecksilber abscheiden, endlich eine syrupartige Masse, welche zu einem Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden bei 50—55° über Schwefelsäure getrocknet. Bei 100° zersetzen sie sich unter Graufärbung, beim Erhitzen ist der Zerfall vollständig, ohne dass eine Explosion stattfindet. Sie sind unlöslich in Alkohol und Aether, sowie in Säuren, mit Ausnahme von concentrirter Essigsäure. Die letztere Lösung wird beim Verdünnen unter Abscheidung eines weissen Pulvers zersetzt, während Quecksilber noch in Lösung bleibt. Aus der essigsauren Lösung fällt Schwefelwasserstoff kein schwarzes Quecksilbersulfid, es entsteht vielmehr zunächst ein weisser, auch gelber Niederschlag, dessen Farbe nach einigen Tagen in grünlich-schwarz übergeht.

Bei der Analyse wurde theils Kohlenstoff, Wasserstoff und Quecksilber in einer Operation bestimmt, theils das letztere gesondert durch Glühen der Substanz mit reinem Aetzkalk.

Im Mittel von 5 Analysen wurde erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	10.25	11.31 pCt.
H	1.22	1.22 »
Ag	74.48	75.40 »
O	14.05	12.07 »
	100.00	100.00 pCt.

Hieraus berechnet sich nachstehende Formel:

$$HC{:}CHgHg(C_2H_3O_2)_2 + Hg_2(C_2H_3O_2)_2.$$

Beim Behandeln der Verbindung mit Kalilauge in der Wärme wurde ein grünschwarzes Pulver gefällt, welches nach dem Trocknen beim weiteren Erhitzen auf das heftigste explodirte, es war daher der frühere explosive Körper wiedererhalten worden.

Beim Kochen mit Wasser zersetzte sich das Acetat unter Entwicklung von Essigsäure und Quecksilberdämpfen.

Es wurden 2.1622 g des Acetats unter Durchleiten von Wasserdämpfen so lange destillirt, als das Destillat noch sauer reagirte. Zu seiner Sättigung wurden 6.25 ccm normaler Kalilauge verbraucht. Die Destillation wurde unter Zusatz von verdünnter Schwefelsäure zum Rückstand fortgesetzt, wobei noch einmal 1.4 ccm normaler Kalilösung verbraucht wurde. Dies entspricht im Ganzen 21.22 pCt. Essigsäure, während vorstehende Formel 22.62 pCt. verlangt.

Wie bereits erwähnt, entsteht bei der Behandlung des ursprünglichen weissen Quecksilberniederschlages mit Kalilauge neben dem explosiven schwarzen noch ein in Kalilauge löslicher weisser Körper, welcher durch Salpetersäure als ein voluminöses, amorphes weisses Pulver gefällt wird, unlöslich in Salz- und Salpetersäure, in Ammoniak und Alkalibicarbonaten, dagegen sich leicht in Kalilauge löst. Die alkalische Lösung wird durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt. Der Körper ist nicht explosiv, beim Erhitzen verflüchtigt er sich unter Zurücklassung von Kohle.

Im Mittel von 7 Analysen wurde erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	4.07	4.08 pCt.
H	0.53	0.20 »
Cl	13.09	13.87 »
Hg	77.65	78.13 »
O	4.66	3.12 »
	100.00	100.00 pCt.

Daraus berechnet sich als einfachster Ausdruck die Formel

$$HC{:}CHgOHgCl_2;$$

sie entspricht einem Acetylenquecksilberoxychlorid.

Nach diesen analytischen Daten würde die Zersetzung des Vinylquecksilberoxychlorids durch Kochen mit Kalilauge in nachstehender Gleichung ausgedrückt werden können:

$$2\left|\begin{matrix}CH_2\\ \vdots\\ CHOHgOHgHgCl_2\end{matrix}\right. + 2KOH = (HC{:}CHgHg(OH)_2) + HC{:}CHgOHgCl_2 + 2KCl + H_2O.$$

Wir haben zunächst den Beweis anzutreten, dass in der weissen Quecksilberverbindung in der That die Vinylgruppe vorhanden ist und dass diese dann durch Kali in ein Acetylenderivat gespalten wird.

Wie bereits erwähnt, ist es uns gelungen, durch Destillation mit Phenylhydrazin dem Aether die Verbindung zu entziehen, welche mit der alkalischen Quecksilberlösung den weissen Niederschlag giebt.

5 kg des reactionsfähigen Aethers wurden mit 7—9 g Phenylhydrazin destillirt. Das Destillat hatte damit die Eigenschaft verloren, Kaliumhydroxyd zu bräunen und mit Quecksilberlösung den weissen Niederschlag zu geben. Die vereinigten Destillationsrückstände wurden zur Krystallisation bei Seite gestellt. Diese erfolgte erst nach einigen Tagen, als ein Krystall einer Vorprobe in die syrupdicke Masse geworfen wurde. Die Krystalle wurden abgepresst, wiederholt mit Aether befeuchtet und gepresst, wodurch sie als ein röthlichgelbes, krystallinisches Pulver erhalten wurden, welches bei 78° C. schmolz.

Der Stickstoff wurde nach der Methode von Dumas bestimmt. In 4 Analysen wurden im Mittel erhalten:

	Gefunden	Berechnet
C	71.58	71.65 pCt.
H	7.85	7.46 »
N	20.92	20.89 »
	100.00	100.00 pCt.

Hieraus berechnet sich ungezwungen die Formel der Verbindung als Vinylphenylhydrazid, $C_6H_5HN.NHC_2H_3$.

Durch sein Verhalten beim Schmelzen mit Chlorzink, beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure und gegen salpetrige Säure charakterisirte sich diese Verbindung als ein symmetrisches secundäres Hydrazid und in seinen Eigenschaften und seiner Zusammensetzung fiel es mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen Aethylidenphenylhydrazin, $C_6H_5HN.NCHCH_3$ [1]), zusammen, wie durch eine directe Vergleichung der Eigenschaften und des chemischen Verhaltens beider Verbindungen gefolgert werden musste.

Da nun Acetaldehyd, wie wir bereits eingehend begründet haben, in dem betreffenden Aether nicht nachgewiesen werden konnte, bezw. nicht vorhanden war, so hat auch hier die bekannte Umsetzung der Vinylgruppe in die Aethylidengruppe im Act der Einwirkung des Phenylhydrazins stattgefunden, oder es liegen hier tautomere Verbindungen vor.

Was nun die Umsetzung der Vinylgruppe des Vinylquecksilberoxychlorids in die Acetylengruppe anlangt, so ist dafür auch ein ana-

[1]) Ladenburg, Handwörterbuch d. Chem. V, S. 190.

loger Vorgang bekannt, dessen Kenntniss wir der gütigen mündlichen Mittheilung von A. W. Hofmann verdanken.

Bei dem Versuch, aus dem Jodid der Ammonbase

$$N(CH_3)_3C_2H_3J$$

durch Destillation mit Kalilauge Vinylalkohol, C_2H_3OH, abzuscheiden, wurde Trimethylamin und Acetylen erhalten. Der sich abscheidende Vinylalkohol spaltete sich im Entstehungsmoment in Wasser und Acetylen. Das ist genau derselbe Vorgang, wie in unserem Falle, wo durch die Einwirkung des Kaliumhydroxyds auf die Quecksilberverbindung sich Vinylalkohol abscheiden musste, der sich aber sofort in die Acetylenverbindung des Quecksilbers umsetzte.

Die explosiven Eigenschaften und die Analyse lassen keinen Zweifel, dass das eine Zersetzungsproduct des Vinylquecksilberoxychlorids das bisher noch nicht bekannte explosive Acetylenquecksilber ist und die in Kalilauge lösliche Verbindung dem bereits bekannten Jodderivat des Acetylenquecksilbers [1]) entspricht, welches auch nicht explosiv zu sein scheint.

Das weitere chemische Verhalten des Vinylquecksilbers spricht sich ferner darin aus, dass beim Behandeln desselben mit Chlor-, Jod- und Cyanwasserstoff, sowie mit Cyan- und Schwefelcyankalium die Vinylgruppe in Form von flüchtigen Verbindungen, wohl jedenfalls in ihren Chlor-, Jod-, Cyan- und Schwefelcyanderivaten, austritt, welche zwar nicht in genügender Menge für die Analyse isolirt werden konnten, wohl aber gaben sämmtliche Destillate mit alkalischer Quecksilberlösung wieder die weisse Vinylverbindung, was vollständig beweisend ist.

Der Versuch, durch successives Behandeln der weissen Vinylverbindung mit Cyan- und Chlorwasserstoff zur Aethyliden-Milchsäure zu gelangen, gab ein negatives Resultat.

Bei der Einwirkung von Brom, Jod, Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium auf die weisse Verbindung setzte sich die Vinylgruppe in die Aethylidengruppe um.

Durch Behandeln mit Brom wurde je nach der Länge der Einwirkung Bromalhydrat oder Bromoform und Ameisensäure erhalten, wie nachstehende Gleichungen ergeben:

1. $$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOHgOHgHgCl_2 \end{matrix} + 7Br = \begin{matrix} CBr_3 \\ | \\ CH(OH)_2 \end{matrix} + 2HgBr_2 + HgCl_2$$

2. $$\begin{matrix} CH_2 \\ \| \\ CHOHgOHgHgCl_2 \end{matrix} + 7Br = CHBr_3 + HCOOH + 2HgBr_2 + HgCl_2.$$

[1]) Beilstein, Handbuch, 2. Aufl., Bd. I, 157.

Bei der Einwirkung einer Lösung von Jod in Jodkalium entstand Jodoform.

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHOHgOHgHgCl_2\end{matrix} + 11KJ + 7J + H_2O = 3(HgJ_2\,2KJ) + 2KCl + 3KOH + 2CHJ_3.$$

In einem Versuche wurden 23.3 pCt. Jodoform erhalten, während nach obiger Gleichung 38 pCt. entstehen mussten. Da aber durch die Einwirkung des freien Kalis ein unbestimmter Theil der Vinylquecksilberverbindung in die Acetylenverbindung oder deren Jodderivat umgewandelt wird, so erklärt sich hieraus der Verlust an Jodoform.

Bei der Wechselwirkung zwischen Jodkalium und Vinylqueckbeoxychlorid bildet sich Kaliumhydroxyd.

Reibt man die beiden Körper trocken zusammen, so ist die Einwirkung überaus lebhaft, das Gemisch wird nach kurzer Zeit grau durch Bildung des explosiven Zersetzungsproducts. Bringt man das mit Wasser angeschlemmte weisse Pulver in eine Lösung von Jodkalium, so wird das Gemisch zuerst gelb bis graugrün, auf Zusatz von Salzsäure fällt ein rothbraunes Pulver. Die Flüssigkeit reagirt vor Zusatz der Salzsäure stark alkalisch, der Gehalt an Alkali, welcher mit normaler Salzsäure gemessen wurde, war je nach der Länge der Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur oder beim Erhitzen ein sehr verschiedener, er wechselte zwischen 6—21.6 pCt. Der Process scheint sich in nachstehender Weise zu vollziehen:

$$\begin{matrix}CH_2\\ \|\\ CHOHgOHgCl_2\end{matrix} + 4KJ = 2KCl + 2KOH + HgJ_2 + HC = CHgHgJ_2.$$

Durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Vinylquecksilberoxychlorid schien zunächst das Mercaptan des Vinyls von äusserst widerwärtigem Geruch zu entstehen, welches jedoch nicht isolirt werden konnte, aber in seinem Geruch lebhaft an das von Semmler [1]) aus dem ätherischen Oel von Allium ursinum dargestellte Vinylsulfid erinnerte.

Anders gestaltete sich der Verlauf, wenn Schwefelwasserstoff in das mit Wasser angeriebene Vinylquecksilberoxychlorid im geeigneten Apparat bis zur Sättigung eingeleitet wurde. Bei der Destillation sublimirten weisse Krystalle, deren grösster Theil dann durch einen Dampfstrom übergetrieben und aus dem Destillat durch Aether ausgeschüttelt wurde. Nach dem Verdunsten desselben blieben blendend weisse Krystalle von eigenthümlich unangenehmem Geruch zurück.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **241**, 101.

Ihr Schmelzpunkt lag bei 75—76°, sie waren sehr wenig in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Aether löslich.

Zwei Schwefelbestimmungen nach der Methode von Carius gaben 54.14 und 54.12 pCt. Schwefel.

Die Formel $C_3H_{12}S_3$ verlangt 53.33 pCt. Schwefel.

Alle Eigenschaften dieser Schwefelverbindung stimmen vollständig mit dem von W. Markwald[1]) beschriebenen γ-Trithioaldehyd überein, welcher bei 76° schmilzt, unzersetzt mit Wasserdämpfen flüchtig ist, mit Platinchlorid und Quecksilberchlorid amorphe Niederschläge und beim Erwärmen mit Kali Aldehydharz giebt.

Der gleichzeitig vorhandene durchdringende, unangenehme Geruch gehört vorzugsweise der geringen Menge eines sehr leicht flüchtigen Oels an, welches besonders aufgefangen wurde, sich leicht polymerisirt und aus Bleisalzen Schwefelblei abscheidet. Es entspricht in seinen Eigenschaften dem bei 40° siedenden monomolecularen Thioaldehyd, welchen W. Markwald in der citirten Abhandlung beschreibt. Beide Verbindungen entstehen hier in stark salzsaurer Lösung unter den für ihre Bildung günstigsten Bedingungen.

Der chemische Process, in welchem sich die Vinylgruppe in die Aethylidengruppe umsetzt, lässt sich durch nachstehende Gleichung ausdrücken:

$$6\begin{cases}\dot{C}H_2\\ \dot{C}HOHgOHgCl_2\end{cases} + 21\,H_2S = 2\begin{pmatrix}\dot{C}H_3\\ \dot{C}HS\end{pmatrix}_3 + 12\,HCl + 12\,H_2O + 3\,Hg_2S + 12\,HgS.$$

Wird das Vinylquecksilberoxychlorid mit gelbem Schwefelammon übergossen, so färbt es sich sofort schwarz unter Bildung von Quecksilbersulfid. Wird dieses Gemisch mit Aether ausgezogen und die Lösung verdunstet, so bleibt eine weisse krystallinische Masse von durchdringendem Geruch nach Mäusebarn und mit allen Eigenschaften des Acetamids zurück.

$$2\begin{cases}\dot{C}H_2\\ \dot{C}HOHgOHgHgCl_2\end{cases} + 3(NH_4)_2S_2 = 6\,HgS + 4\,NH_4Cl + 2\,H_2O + 2\begin{cases}CH_3\\ CONH_2.\end{cases}$$

Bei einem anderen Versuch schien sich neben Acetamid eine kleine Menge Thioacetamid von eigenartig durchdringendem Geruch gebildet zu haben, welches beim Erwärmen mit Bleiacetat Schwefelblei abschied.

Die Oxydation der Vinylquecksilberverbindung durch Kaliumpermanganat und Chromsäure erfolgte verhältnissmässig langsam. Neben

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 241, 101.

[2]) Diese Berichte XIX, 1826.

Kohlensäure und geringen Mengen Ameisensäure war das Hauptproduct Essigsäure, deren Identität festgestellt wurde.

Zur Abscheidung der Vinylverbindung aus dem Aether wurde zunächst die fractionirte Destillation grosser Mengen von Aether, aber ohne jeden Erfolg, ausgeführt. Die Beobachtung, dass die betreffende Verbindung sich leichter in Wasser als in Aether löse, also durch ersteres dem letzteren entzogen werden könne, versprach bessere Resultate. 50 — 80 kg Aether wurden nach und nach wiederholt mit Wasser ausgeschüttelt, letzteres vom Aether getrennt und zuerst im Dampfbade und dann mit Wasserdampf so lange der Destillation unterworfen, als das Destillat noch auf Quecksilberlösung reagirte. Das aus zwei Schichten bestehende Destillat wurde getrennt, der ätherische Antheil aufs Neue mit Wasser geschüttelt und diese Ausschüttelung mit dem wässerigen Antheil des ersten Destillats einer erneuten Destillation unterworfen. Nach acht bis zehn derartigen Destillationen, zuletzt mit Hülfe des Hempel'schen Apparats [1]), den wir nicht warm genug empfehlen können, wurden zwei auf Quecksilberlösung lebhaft reagirende Flüssigkeiten erhalten, von denen die eine bei 30—31°, die andre bei 37 — 38° siedete. Bei diesen wiederholten Destillationen wurde die Beobachtung gemacht, einmal dass der auf Quecksilberlösung reagirende Körper immer schwerer flüchtig wurde, sich polymerisirte und andrerseits die Ausbeute nur 10 — 15 pCt. der berechneten, in einzelnen Fällen noch weniger betrug, der gesuchte Körper sich demnach beim Erhitzen leicht zersetzte. Die Destillationsrückstände besassen den Geruch nach Aldehydharz, sie lieferten meistens mit Quecksilberlösung und nachheriger Behandlung mit Kali explosives Acetylenquecksilber.

Dies letztere Verhalten zeigten die beiden Destillate vom Siedepunkt 30—31° und 37—38° in hohem Grade. Das niedriger siedende Destillat besass einen scharfen ätherartigen Geruch, der nach einiger Zeit schwächer wurde und beim Aufbewahren in jenen der Essigsäure überging. Die höhere siedende Flüssigkeit riecht mild ätherartig und verändert sich nicht beim Aufbewahren. Unmittelbar nach ihrer Bereitung sind beide Flüssigkeiten neutral. Während die höher siedende diese Eigenschaft dauernd behält, wird schon beim Abdunsten der niedriger siedenden Flüssigkeit damit benetztes Lackmuspapier stark geröthet und diese rasche Oxydation setzt sich, wie bereits erwähnt, beim Aufbewahren der Art fort, dass schliesslich nur der stechende Geruch der Essigsäure vorhanden ist, deren Identität durch die Kakodylreaction festgestellt wurde. Kaliumpermanganat oxydirt nur die niedriger siedende, nicht die höher siedende Flüssigkeit zu Essigsäure. Damit scheint auch das Verhalten der ersteren zu Jodkaliumlösung in

[1]) Kreis, Ann. Chem. Pharm. 1884, 224, 259.

Verbindung zu stehen, aus welcher sie sofort kein Jod ausscheidet, diese Abscheidung aber erfolgt, sobald die saure Reaction eingetreten, die Oxydation also im vollen Gange ist, wobei wir uns der Ansicht nicht verschliessen können, dass auch hier, wie bei den meisten Oxydationsvorgängen, in der feuchten Luft sich Wasserstoffsuperoxyd bildet, welches dann erst die Jodausscheidung bedingt.

Beide Destillate lassen ammoniakalische Silberlösung unverändert, dagegen wird alkalische Kupferlösung durch die niedriger siedende Flüssigkeit reducirt. Kalilauge bräunt beide Destillate unter Abscheidung von Harzklümpchen und dem Geruch nach Aldehydharz, während nur die niedriger siedende Flüssigkeit bei Zusatz von Jodkalium Jodoform bildet.

Das specifische Gewicht der niedriger siedenden Flüssigkeit betrug bei 20° 0.719, jenes der höheren 0.721.

Zahlreiche Dampfdichtebestimmungen und Analysen der beiden Destillate gaben keine entscheidenden Resultate, weil es nicht gelang, sie vollständig rein zu erhalten, sie gestatteten aber mit grosser Wahrscheinlichkeit den Schluss auf Polymerie der beiden Flüssigkeiten und liessen es auch möglich erscheinen, dass Vinyläthyläther oder Vinyläther vorliege.

In directen Versuchen mit Vinyläthyläther, welcher nach der Methode von Wislicenus[1]) aus Monochloracetal dargestellt worden war — die Darstellung des Vinyläthers, welchen Semmler[2]) durch Behandeln von Vinylsulfid mit Silberoxyd aus dem ätherischen Oel von Allium ursinum gewonnen hatte, gelang uns nicht, auch war nicht genügendes Material vorhanden —, wurden zwar durch Quecksilberlösung reichliche weisse Niederschläge erhalten, welche jedoch bei der Behandlung mit Kalilauge das graue explosive Acetylenquecksilber nicht lieferten, sich daher ganz anders verhielten, als die in Frage stehende Vinylverbindung aus dem Aether. Auch unterschied sich die Zusammensetzung der auf diese Weise erhaltenen Niederschläge im Gehalt an Chlor und Quecksilber von den Niederschlägen der Vinylverbindung aus dem Aethyläther.

Dagegen verhielten sich Vinylchlorid und Vinyljodid in alkoholischer Lösung gegen Quecksilberlösung wie der käufliche Aethyläther. Die hier erhaltenen weissen amorphen Niederschläge gaben mit Kali das heftig explodirende Zersetzungsproduct.

Diese Umsetzung des Vinylchlorids und Jodids kann hier doch wohl nur so stattgefunden haben, dass beide ihr Chlor und Jod an Quecksilber abtraten, dafür eine Hydroxylgruppe einwechselten und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 192, 106.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 241, 115.

der Vinylalkohol im Entstehungsmoment mit der Quecksilberlösung die bekannte weisse Verbindung gab.

Hieraus ergiebt sich mit Nothwendigkeit der Schluss, dass der im Aether enthaltene und auf die Quecksilberlösung wirkende Körper nur Vinylalkohol sein kann, welcher hier in seiner ätherischen Lösung beständiger ist und die bekannte Umsetzung in die Aethylidengruppe nicht erfährt.

Die Beantwortung der Frage nach der Entstehung des Vinylalkohols bei der Bereitung und bei der Aufbewahrung des Aethyläthers war Gegenstand weiterer Versuche.

Wenn man durch reinen Aether längere Zeit ozonhaltige Luft leitet oder ihn mit einer Lösung von Wasserstoffsuperoxyd anhaltend schüttelt, so giebt er mit Quecksilberlösung wieder Vinylquecksilberoxychlorid.

Dasselbe ist der Fall bei der Oxydation des Aethers mit Chromsäure. Hierbei bildet sich zunächst stets die Vinylverbindung, aus dieser dann Essigsäure. Aldehyd konnte unter den Oxydationsproducten nicht nachgewiesen werden.

Um diese Vinylverbindung zu isoliren, wurde ein tubulirtes Destillationskölbchen mit trockner Chromsäure zur Hälfte gefüllt und mit einer gut gekühlten Vorlage verbunden. Lässt man reinen Aether tropfenweise zur Chromsäure fliessen, so findet eine heftige Reaction statt, bei welcher das flüchtige Product sofort abdestillirt. Bei gut geleiteter Operation riecht das Destillat fast gar nicht nach Aether, sondern besitzt einen eigenartigen, an Aldehyd erinnernden Geruch. Bei der Fractionirung des Destillats wurde der bei 33° übergehende Antheil besonders aufgefangen. Er besass ein spec. Gewicht 0.723 bei 15°, bräunte nicht Kalilösung, schied kein Jod aus Jodkalium aus, war neutral, Lackmuspapier wurde selbst beim Abdunsten nicht geröthet, dagegen lieferte er einen ungemein reichlichen Quecksilberniederschlag. Wiederholte Dampfdichtebestimmungen verliefen resultatlos. In seinen Eigenschaften glich dieses Destillat vollständig dem auf Seite 2873 beschriebenen Destillat vom Siedepunkt 37°, es liegt hier augenscheinlich wieder eine Polymerisation des Vinylalkohols vor. Bei diesem Process scheint die Chromsäure bis zu Chromoxydul reducirt zu werden, denn der braune Rückstand in der Retorte löste sich in Salzsäure ohne Chlorentwicklung und in einem Falle, in welchem der Destillationskolben sich bereits seit einer halben Stunde abgekühlt hatte, explodirte der Inhalt unter Entflammung und Bildung von grünem Chromoxyd.

Die Oxydation des Aethers und die Bildung des Vinylalkohols erfolgt aber auch durch den atmosphärischen Sauerstoff und zwar unter gleichzeitiger Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd.

Käuflicher Aether wurde in verschiedenen Versuchen durch Schütteln mit wässriger schwefliger Säure von Wasserstoffsuperoxyd befreit, dann mit Kalkmilch geschüttelt, entwässert und mit Phenylhydrazin destillirt und so von dem Vinylalkohol befreit. Die eine Hälfte dieses Aethers wurde trocken, die andere mit Wasser vermischt durch ungefähr drei Wochen dem directen Sonnenlicht ausgesetzt. Beide Aetherproben gaben nach dieser Zeit mit Chromsäure durch Blaufärbung Wasserstoffsuperoxyd und durch die Quecksilberlösung die Anwesenheit der Vinylverbindung zu erkennen.

Wurde käuflicher Aether mit verdünnter Chromsäurelösung vermischt, so trat nur eine äusserst schwache Blaufärbung ein, welche dagegen sehr deutlich und intensiv wurde, wenn man dieses Gemisch kräftig mit Luft schüttelte.

In einem anderen Versuche wurde ein völlig reiner, wiederholt über Phenylhydrazin rectificirter Aether vom spec. Gewicht 0.721 und Siedepunkt 34°, welcher keine Spur einer Einwirkung auf die Quecksilberlösung zeigte, völlig neutral war und Jodkalium nicht veränderte, in nicht völlig gefüllter Flasche durch 2 Monate dem directen Sonnenlicht ausgesetzt.

Nach dieser Zeit gab derselbe Aether einen starken Niederschlag mit Quecksilberlösung und schied Jod aus Jodkalium aus, aber auch andere Reactionen liessen keinen Zweifel an der Anwesenheit des Wasserstoffsuperoxyds. Chromsäure gab die bekannte blaue Färbung, nach Zusatz von Guajaktinktur und frisch bereitetem kaltem Malzauszug wurde die Probe stark gebläut, ebenso Jodkaliumstärkelösung, Indigolösung wurde bei Zusatz von Ferrosulfat sofort entfärbt. Kalilauge verhielt sich dagegen indifferent. In einem anderen Falle wurde auch diese stark gelb gefärbt.

Diese Entstehung von Wasserstoffsuperoxyd erklärt vollständig die in der chemischen Literatur vorhandenen Angaben über Explosionen beim Abdampfen von Aethyläther, welcher längere Zeit aufbewahrt war, so jene von Schär[1]) beschriebene Explosion beim Abdampfen von fetthaltigem Aether, die vor Kurzem in Münster in der agricultur-chemischen Versuchsstation[2]) erfolgte Explosion eines als rein bezogenen Aethers, eine Beobachtung von Picard[3]) u. s. w.

Es liegt ausserhalb der Grenzen dieser Arbeit zu untersuchen, ob es sich hier nur um eine Concentration des entstandenen Wasserstoffsuperoxyds handelt oder ob Aethylsuperoxyd, $(C_2H_5)_4O_3$ oder etwa das von Legler[4]) beschriebene und bei langsamer Verbrennung des

---

[1]) Archiv der Pharmacie 25, 1887.
[2]) Pharmac. Zeitung 1889, S. 426.
[3]) Chem. Centralbl. 1889, S. 418.
[4]) Diese Berichte XVIII, 3343.

Aethers entstehende Hexaoxymethylenhyperoxyd, $(CH_2O)_6O_3 + 3H_2O$ mit im Spiel war.

Das gleichzeitige Auftreten von Wasserstoffsuperoxyd und Vinylalkohol bei der Einwirkung von Luft und Licht auf Aethyläther erinnert lebhaft an die interessante Entdeckung von Schönbein, dass die Oxydation der Metalle durch Luft und Wasser stets eine Bildung von Wasserstoffsuperoxyd veranlasst, ja es liegt sogar hier der völlig analoge Process vor.

Beim Schütteln von gekörntem Zink in einer Flasche mit Luft und wenig Wasser entsteht neben Zinkhydroxyd stets Wasserstoffsuperoxyd. Nach Traube's[1]) Untersuchungen verläuft dieser Process in nachstehender Weise:

$$Zn + \begin{matrix} OHH \\ OHH \end{matrix} + \begin{matrix} O \\ O \end{matrix}\Big\} = Zn \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\Big\}.$$

Bei den bekannten Beziehungen des Ozons zum Aether und der Thatsache, dass sich neben Ozon stets Wasserstoffsuperoxyd bildet, sowie dass es uns gelungen ist, durch Einleiten ozonhaltiger Luft im Aether Vinylalkohol zu erzeugen, dürfte die analoge Gleichung beim Aethyläther nachstehende Form erhalten.

$$\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3CH_2 \end{matrix}\!\!>O + O_3 = \begin{matrix} CH_2CHOH \\ CH_2CHOH \end{matrix} + \begin{matrix} HO \\ HO \end{matrix}\Big\}.$$

Wir haben aber auch durch den directen Versuch nachgewiesen, dass durch Behandlung von reinem Aether mit Wasserstoffsuperoxyd ebenfalls Vinylalkohol entsteht und daher wohl in nachstehender Weise die Oxydation erfolgt:

$$3\Big\{\begin{matrix} CH_3CH_2 \\ CH_3CH_2 \end{matrix}\!\!>O + 9H_2O_2 = \begin{matrix} 3CH_2CHOH \\ 3CH_2CHOH \end{matrix} + 12H_2O + 3O,$$

wobei der wahrscheinlich als Ozon freiwerdende Sauerstoff zur Oxydation weiterer Aethermoleküle, vielleicht zur Bildung von Aethylperoxyd Verwendung findet.

Es stellt sich daher diese Oxydation als ein continuirlicher Vorgang dar, in welchem das Wasserstoffsuperoxyd gerade so verbraucht wird, wie in dem Verhalten des Zinks gegen Luft und Wasser, und es ist daher nur natürlich, dass bei dieser Oxydation des Aethers das Wasserstoffsuperoxyd immer mehr zurücktritt, ja oft ganz verschwindet, während der Vinylalkohol in seiner ätherischen Lösung beständiger ist und erst allmählich durch den atmosphärischen Sauerstoff ohne gleichzeitige Bildung von Wasserstoffsuperoxyd in Essigsäure übergeht, wie wir durch directe Versuche bewiesen haben. Diese letztere Oxydation vollzieht sich wahrscheinlich in zwei Phasen, in deren ersterer die secundäre Alkoholgruppe in die Carbonylgruppe

[1]) Diese Berichte XV, 667.

verwandelt wird, während das Wasser im Moment seiner Entstehung mit der Gruppe CH_2CO Essigsäure CH_3COOH bildet.

Dass bei der Oxydation des Aethers der Sauerstoff als Ozon wirkt, wird durch die Bildung des Aethylperoxyds, $(C_2H_5)_4O_3$ bewiesen, welches an den bereits früher erwähnten Aetherexplosionen sicher einen hervorragenden Antheil hat.

Wie aber erklärt sich die Bildung des Vinylalkohols während der Bereitung des Aethers? Wir haben, wie früher erwähnt, bei der Darstellung des Aethers die einzelnen Fractionen des Destillats gesondert aufgefangen und in allen durch die alkalische Queckeilbermonoxychloridlösung Vinylquecksilberoxychlorid erhalten. Die geringen Mengen von atmosphärischer Luft, welche sich im Verlauf der Darstellung im Destillationsapparat befinden oder mit denen das Destillat im Kühlapparat in Berührung kommt, dürften die Entstehung dieser beiden Verbindungen kaum erklären. Wir erinnern aber an die interessante Beobachtung von Richarz [1]), dass bei Gegenwart von 70procentiger Schwefelsäure durch Ueberschwefelsäure oder Sulfurylsuperoxyd, SO_4, leicht Wasserstoffsuperoxyd gebildet wird. Es wäre möglich, dass bei der Darstellung des Aethyläthers aus Schwefelsäure und Alkohol die Bildung von SO_4 nebenher läuft, woraus sich dann die Oxydation des Aethers und die Entstehung des Vinylalkohols leicht erklären würde, doch wäre der directe Beweis dafür allerdings kaum zu führen. Wir sehen uns daher ausser Stande, für die Entstehung des Vinylalkohols bei der Darstellung des Aethers gegenwärtig eine befriedigende Erklärung zu geben.

Wir bemerken schliesslich, dass der Ausgangspunkt unserer Untersuchung, das Vinylquecksilberoxychlorid, in seiner Zusammensetzung nicht isolirt dasteht, sondern dass analoge Verbindungen bekannt sind.

Kutscherow [2]) hat in seiner Arbeit über die Einwirkung der Kohlenwasserstoffe der Acetylenreihe auf Quecksilberoxyd und dessen Salze eine analoge Verbindung kennen gelehrt, indem er Allylen, C_3H_4, auf Quecksilberchlorid bei Gegenwart von Natriumcarbonat, also auf unser ihm unbekanntes Quecksilbermonoxychlorid, in alkalischer Lösung einwirken liess. Er drückt den Vorgang durch nachstehende Gleichung aus:

$$6HgCl_2 + 3H_2O + 2C_3H_4 = 3HgCl_2 . 3HgO . 2C_3H_4 + 6HCl.$$

Durch Zersetzung des weissen krystallinischen Niederschlages mit Salzsäure erhielt er unter Mitwirkung der Elemente des Wassers Aceton in nachstehender Weise:

$$3HgCl_2 . 3HgO . 2C_3H_4 + 6HCl = 6HgCl_2 + 2CH_3COCH_3 + H_2O.$$

---

[1]) Diese Berichte XXI, 1669.
[2]) Diese Berichte XVII, 13.

Durch Kaliumhydroxyd wird der weisse Niederschlag, dessen Formel Kutscherow auch $HgCl_2 . HgO . 2(C_3H_4HgO)$ schreibt, nur gelb und successive ärmer an Chlor, ohne damit die Eigenschaft zu verlieren, mit Säuren Aceton zu geben. Die mit Kali behandelte Allylenverbindung wurde auf ihre Explosivität nicht untersucht, sowie auch ihre weiteren Zersetzungsproducte nicht studirt.

Hier wie in der Vinylgruppe und in einer ganzen Anzahl anderer von uns beobachteter Fälle stellt sich die Thatsache heraus, dass ungesättigte Kohlenwasserstoffe oder vielmehr solche mit doppelter und dreifacher Kohlenstoffbindung und deren Hydroxylderivate mit alkalischer Quecksilbermonoxychloridlösung in Wasser unlösliche Verbindungen eingehen von wahrscheinlich analoger Zusammensetzung.

Wir fassen die Resultate unserer Arbeit dahin zusammen:

1. Der Vinylalkohol ist ein ständiger Begleiter des Aethyläthers.

2. Vinylalkohol entsteht schon bei der Bereitung des Aethers, er ist Product der Oxydation des reinen Aethers durch den atmosphärischen Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Wasserstoffsuperoxyd, er entsteht aber auch durch Einwirkung der letzteren Verbindung auf Aether, ferner durch ozonisirten Sauerstoff, durch Chromsäure.

3. Der Vorgang der Oxydation des reinen Aethers unter gleichzeitiger Bildung von Vinylalkohol und Wasserstoffsuperoxyd ist völlig analog der zuerst von Schönbein beobachteten Entstehung des Wasserstoffsuperoxyds bei der Oxydation des Zinks bei Gegenwart von Luft und Wasser.

4. Der Vinylalkohol wird aus dem Aether abgeschieden durch wiederholtes Schütteln mit Wasser, durch die alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung, durch Behandeln mit Brom, durch Phenylhydrazin, und er wird vollständig zersetzt durch Kaliumhydroxyd.

5. Phenylhydrazin entzieht dem Aether den Vinylalkohol, indem sich ein symmetrisches secundäres Hydrazid bildet, welches mit dem aus Acetaldehyd erhaltenen identisch oder vielleicht nur tautomer ist.

6. Alkalische Quecksilbermonoxychloridlösung führt den Vinylalkohol des Aethers in die weisse, in Wasser, Alkohol und Aether unlösliche Verbindung $\overset{\cdot\cdot}{C}HOHgOHgHgCl_2$ über, welche beim Kochen mit Kali in dunkelgrünes, fast schwarzes, unlösliches, beim Erhitzen heftig explodirendes Acetylenquecksilber, $HC{:}CHgHg(OH)_2 + Hg_2(OH)_2$, und in einen in Kalilauge löslichen und daraus fällbaren Körper von der Zusammensetzung $HC{:}CHgOHgCl_2$, Acetylenqueck-silberoxychlorid, zerlegt wird.

7. Vinylquecksilberoxychlorid giebt beim Behandeln mit Brom Bromal und Bromoform, mit Jod Jodoform, es scheidet aus Jodkalium

Kaliumhydroxyd ab, giebt mit Schwefelwasserstoff neben kleinen Mengen Monothioaldehyd vorzugsweise γ-Trithioaldehyd, mit Schwefelammon Acetamid und Thioacetamid.

8. Bei der Oxydation durch Chromsäure und Kaliumpermanganat entsteht als Hauptproduct Essigsäure.

Breslau, im October 1889.

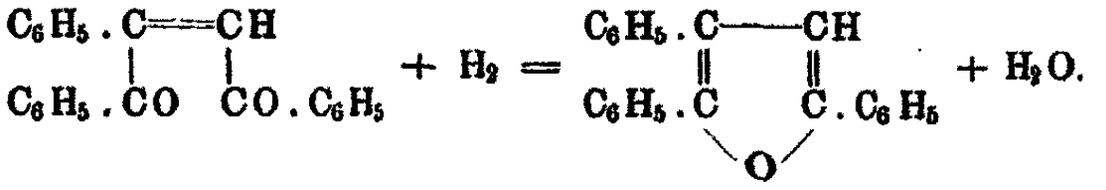
---

511. Francis R. Japp und Felix Klingemann: Ueber das $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol und die Constitution des Zinin'schen Lepidens und seiner Derivate.

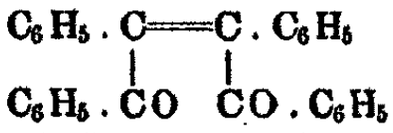
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. October.)

Vor einiger Zeit haben wir gezeigt, dass aus $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol (Anhydroacetophenonbenzil) durch die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Triphenylfurfuran entsteht [1]):



Wir bemühten uns vergebens, das entsprechende Dibenzoylstilben



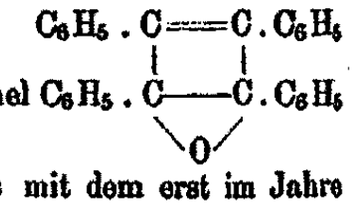
darzustellen, um dies dann durch Behandlung mit Jodwasserstoffsäure in Tetraphenylfurfuran zu verwandeln, jedoch haben wir damals darauf hingewiesen [2]), dass in dem Zinin'schen Lepiden vom Schmelzpunkt 175° das gewünschte Tetraphenylfurfuran vorliegen dürfte [3]).

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2933.

[2]) Diese Berichte XXI, 2934.

[3]) Es entging uns zur Zeit, dass schon im Jahre 1870 (Ann. Chem. Pharm. 158, 358) Dorn dem Lepiden eine ähnliche Constitution zuerkannt hat.



Er nennt es »Oxyphenyltetrol« und legt ihm die Formel

bei, welche es als Tetraphenylderivat des Furfurans mit dem erst im Jahre 1877 von Schiff (diese Berichte X, 1193) aufgestellten Furfurankern erscheinen lässt.

Seitdem haben Magnanini und Angeli[1]) die Identität von Zinin's Hydro-Oxylepiden mit Knoevenagel's Bideoyl $C_6H_5.CH-CH.C_6H_5$ (CO, CO) festgestellt. Durch Einwirkung von Salzsäure haben sie diesen Körper in Tetraphenylfurfuran übergeführt, das mit Lepiden identisch ist. Dem Zinin'schen Oxylepiden geben sie die oben besprochene Formel des Dibenzoylstilbens.

Nach dieser Auffassung erscheint Oxylepiden als ein vollkommenes Analogon des $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrols: es ist ein phenylirtes $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol.

Wir haben nun bei unseren Untersuchungen über $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol einen vollständigen Parallelismus zwischen den Reactionen dieser Verbindung und denen des Oxylepidens gefunden: die von uns erhaltenen Verbindungen stehen zu denen von Zinin im Verhältniss von Triphenyl- zu Tetraphenylderivaten.

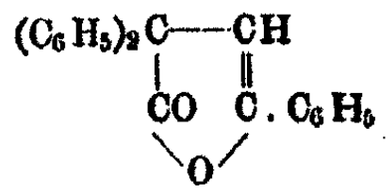
Bekanntlich hat Zinin drei Oxylepidene dargestellt. Dasjenige Oxylepiden, das mit dem $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol zu vergleichen ist, ist das sogenannte »nadelförmige Oxylepiden« vom Schmelzpunkt 220°. Der vollkommene Parallelismus der beiden Verbindungen ergiebt sich aus den folgenden Reactionen:

Oxylepiden giebt, wie Berlin[2]) gezeigt hat, bei Einwirkung von Jodwasserstoffsäure Lepiden, welches wir nun für Tetraphenylfurfuran erklären; $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol liefert bei der gleichen Behandlung Triphenylfurfuran.

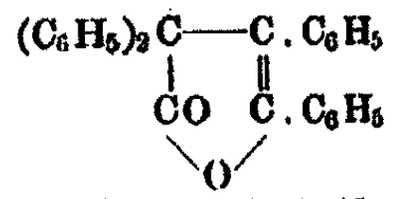
Durch Erhitzen von »nadelförmigem Oxylepiden« erhielt Zinin zwei damit isomere Verbindungen[3]): als Hauptproduct »tafelförmiges Oxylepiden« vom Schmelzpunkt 136°, als Nebenproduct »octaëdrisches Oxylepiden« vom Schmelzpunkt 232°. Wir finden, dass $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol ebenfalls durch Erhitzen in zwei isomere Verbindungen übergeführt wird: in überwiegend grosser Menge entsteht eine, dem »tafelförmigen Oxylepiden« entsprechende, bei 117—118° schmelzende Verbindung, die aus Alkohol in langen, glänzenden Nadeln krystallisirt; daneben entsteht eine in Alkohol schwerlösliche und sich daraus in feinen, weissen Nädelchen abscheidende Verbindung vom Schmelzpunkt 197—198°, die dem »octaëdrischen Oxylepiden« entspricht. Wir fassen die bei 117—118° schmelzende Verbindung und das »tafel-

[1]) Diese Berichte XXII, 853.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 158, 131.
[3]) Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., S. 113.

förmige Oxylepiden« als Triphenylcrotolacton und als Tetraphenylcrotolacton auf:



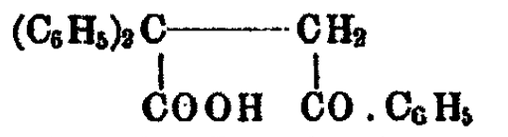
Verbindung vom Schmelzpunkt 117—118°



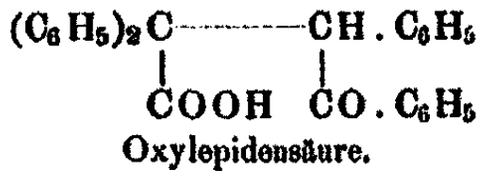
»Tafelförmiges Oxylepiden«.

Indem wir Triphenylcrotolacton mit Chromsäure im Ueberschuss oxydirten, erhielten wir Benzophenon und Benzoësäure. Zinin scheint das »tafelförmige Oxylepiden« selbst nicht oxydirt zu haben; jedoch erhielt er durch Oxydation des Destillationsproductes desselben, des Isolepidens, ebenfalls Benzophenon.

Auch in seinem Verhalten gegen alkoholische Kalilauge gleicht das Triphenylcrotolacton dem Tetraphenylcrotolacton. Für letzteres hat Zinin gefunden, dass es unter Einwirkung dieses Reagenzes in das Kaliumsalz der um ein Molekül Wasser reicheren Oxylepidensäure übergeht [1]); das Triphenylcrotolacton erleidet nach unseren Versuchen hierbei die analoge Umwandlung, es bildet sich das Kaliumsalz der α-Diphenyl-β-Benzoylpropionsäure. Nach unserer Auffassung besitzen diese beiden Verbindungen die folgenden Formeln:

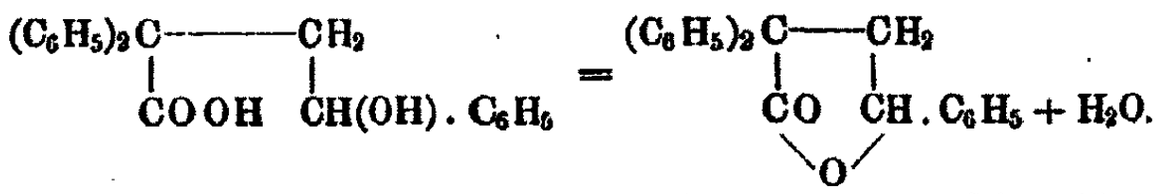


α-Diphenyl-β-Benzoylpropionsäure



Oxylepidensäure.

Diphenylbenzoylpropionsäure schmilzt bei 182—183°. Sie verhält sich der Lävulinsäure und anderen γ-Ketonsäuren analog. So liefert sie mit Phenylhydrazin unter Austritt von zwei Molekülen Wasser ein Anhydrid der Formel $C_{28}H_{22}N_2O$ vom Schmelzpunkt 185°; mit Hydroxylamin reagirt sie in ähnlicher Weise unter Bildung der Verbindung $C_{22}H_{17}NO_2$ (Schmelzpunkt 150—152°). Mit nascirendem Wasserstoff liefert sie eine γ-Hydroxysäure, die, aus den Lösungen ihrer Salze durch Mineralsäuren gefällt, in kurzer Zeit unter Wasseraustritt ein Lacton liefert:



Triphenylbutyrolacton (Schmp. 153°).

Dasselbe Lacton wird auch direct durch Reduction des Triphenylcrotolactons mit Jodwasserstoffsäure erhalten.

---

[1]) Beilstein's Handbuch, 2. Aufl., S. 115.

Durch Erhitzen wird Diphenylbenzoylpropionsäure unter Verlust von Wasser in Triphenylcrotolacton zurückverwandelt. Dies entspricht der von Wolff[1]) beobachteten Bildung der Lävulinsäureanhydride. Oxylepidensäure verliert, wie Zinin gefunden hat, ebenfalls Wasser beim Erhitzen und liefert »tafelförmiges Oxylepiden«.

Zinin's »octaëdrisches Oxylepiden« und die entsprechende Verbindung vom Schmelzpunkt 197—198° haben wir noch nicht in einer zur Untersuchung hinreichenden Menge erhalten; doch sind wir geneigt, dieselben für stereometrische Isomere des »nadelförmigen Oxylepidens« resp. des $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrols und zwar für die fumaroïden Formen zu halten.

Durch Destillation des Oxylepidens erhielt Zinin eine Verbindung, die er Isolepiden nannte, und der er die Formel $C_{28}H_{20}O$ zuschrieb. Aus den ätherischen Mutterlaugen dieses Destillationsproductes gewann er durch Verseifung mit alkoholischem Aetzkali eine Säure der Formel $C_{28}H_{22}O_3$, die er als Isooxylepidensäure bezeichnete. Wir destillirten deshalb, durch die Analogie geleitet, $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol in der Erwartung, so zu einem Isomeren des Triphenylfurfurans und zu einer der Diphenylbenzoylpropionsäure isomeren Säure zu gelangen. Wir fanden jedoch, dass Dibenzoylstyrol unter Entwicklung von Kohlenoxyd eine Verbindung der Formel $C_{21}H_{16}O$ lieferte, die in glänzenden gelben Krystallen vom Schmelzpunkt 92—93° krystallisirt:

$$C_{22}H_{16}O_2 = C_{21}H_{16}O + CO.$$

Aus den Mutterlaugen der Verbindung $C_{21}H_{16}O$ konnten wir durch Verseifung mit alkoholischer Kalilauge nur die gewöhnliche Diphenylbenzoylpropionsäure erhalten.

Da diese Resultate mit der sonst so schlagenden Analogie zwischen den beiden Körperreihen im Widerspruche standen, wiederholten wir Zinin's Versuch. Wir fanden nun, dass bei der Destillation des Oxylepidens keine Sauerstoffentziehung, sondern eine Kohlenoxydabspaltung stattfindet:

$$C_{28}H_{20}O_2 = C_{27}H_{20}O + CO.$$

Das sogenannte Isolepiden ist also gar kein Isomeres des Lepidens. Die Formeln der von Zinin beschriebenen Hydro- und Oxyderivate des »Isolepidens« sind infolgedessen auch entsprechend zu modificiren.

Aus den Mutterlaugen des Isolepidens erhielten wir die »Isooxylepidensäure«, die indessen nicht, wie Zinin angiebt, mit der Oxylepidensäure isomer, sondern mit dieser identisch ist. Bei dem Erhitzen des »nadelförmigen Oxylepidens« bildet sich nämlich »tafelförmiges Oxylepiden«, das zum grössten Theil in Kohlenoxyd und »Isolepiden« zerfällt, in geringer Menge aber unzersetzt übergeht und durch die Verseifung mit Kalilauge Oxylepidensäure liefert.

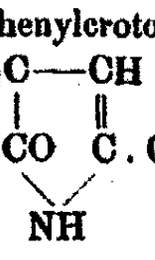
[1]) Ann. Chem. Pharm. 229, 249.

Wir haben noch einige weitere Reactionen studirt, welche den oben besprochenen Parallelismus der beiden Körperreihen ferner bestätigen. Wir sind noch mit der Untersuchung dieser Reactionen beschäftigt.

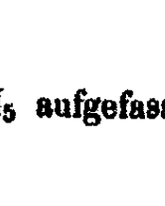
Im Folgenden beschreiben wir einige neue Reactionen des $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrols, welche in der Lepidenreihe noch nicht ausgeführt worden sind.

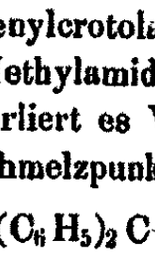
Durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol erhielten wir [1]) je nach den Versuchsbedingungen zwei Verbindungen der Formel $C_{22}H_{17}NO$: die eine, vom Schmelzpunkt 180°, bildet sich durch Vermischen einer warmen alkoholischen Lösung von $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol mit alkoholischem Ammoniak; die zweite, die bei 221° schmilzt, entsteht aus der ersten Verbindung durch langes Kochen ihrer Lösungen oder durch Erhitzen der trockenen Substanz über ihren Schmelzpunkt. Ebenso wie mit alkoholischem Ammoniak reagirt $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol mit alkoholischen Lösungen aliphatischer primärer Amine.

Von den so entstehenden Verbindungen ist bisher nur das mit Methylamin erhaltene Product näher untersucht worden. Dasselbe bildet farblose, gewöhnlich prismatisch ausgebildete Krystalle vom Schmelzpunkt 138—139°, es ist als das am Stickstoff methylirte Derivat der Verbindung $C_{22}H_{17}NO$ vom Schmelzpunkt 221° aufzufassen, wie sich aus den folgenden Bildungsweisen der beiden Verbindungen ergiebt: die Verbindung $C_{22}H_{17}NO$ bildet sich glatt durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Triphenylcrotolacton. Es muss



also als ein Lactam der Formel oder als ein



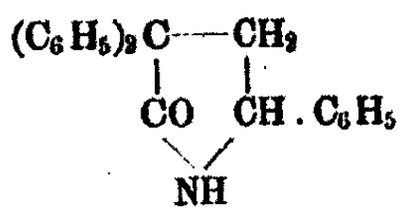
Lactim der Formel  aufgefasst werden. Durch

Einwirkung von Methylamin auf Triphenylcrotolacton entsteht die Verbindung $C_{23}H_{21}NO_2$; dies ist das Methylamid der α-Diphenyl-β-benzoylpropionsäure. Beim Erhitzen verliert es Wasser und liefert das oben erwähnte Methylderivat vom Schmelzpunkt 138—139°.

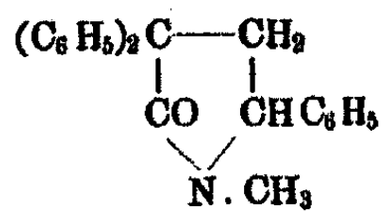
[1]) Diese Berichte XXI, 2936.

Durch diese Bildungsweise des Methylderivates gewinnt die Lactamformel für die nicht methylirte Verbindung der von vornherein gleich berechtigten Lactimformel gegenüber an Wahrscheinlichkeit.

Was die Nomenclatur dieser Verbindungen betrifft, so nennt Tafel[1]) den gesättigten Ring $\begin{matrix}CH_2 . CH_2\\ |\quad\quad\\ CH_2 . CO\end{matrix}\!\!>\!NH$ Pyrrolidon; wir nennen dementsprechend den um zwei Wasserstoffatome ärmeren Ring $\begin{matrix}^{4}CH : {}^{5}CH\\ |\quad\quad\\ {}_{3}CH_2 . {}_{2}CO\end{matrix}\!\!>\!{}^{1}NH$ Pyrrolon und bezeichnen die Stellung der Substituenten, Tafel's Verfahren gemäss, in der durch die Zahlen angedeuteten Reihenfolge. Unser Lactam und sein Methylderivat wären also als 3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolon und 1-Methyl-3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolon zu bezeichnen. Durch Reduction liefern sie die zugehörigen Pyrrolidone:



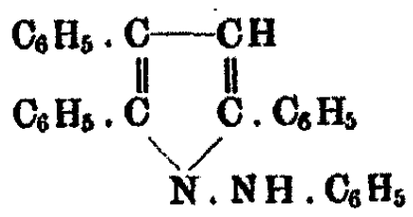
3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolidon (Schmelzpunkt 201°)



1-Methyl-3-Diphenyl-5-Phenylpyrrolidon (Schmelzpunkt 153.5°)

Obige Pyrrolone liefern schön krstallisirende Oxydationsproducte und Bromderivate, mit deren Studium wir noch beschäftigt sind. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass wir beim Studium der aus Alkylaminen und Dibenzoylstyrol entstehenden Verbindungen merkwürdigen Isomeriefällen begegnet sind, worüber wir später berichten werden.

Durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol erhielten Japp und Huntly[2]) eine Verbindung der Formel $C_{28}H_{22}N_2$. Wir fassen diese Verbindung als ein Anilidotriphenylpyrrol von der Constitution



auf, ähnlich wie Knorr die aus Phenylhydrazin und Diacetbernsteinsäureester erhaltene Verbindung formulirt[3]).

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1861.
[2]) Diese Berichte XXI, 551.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 236, 295.

Es gelang uns, aus dem Reactionsproduct von $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol und Phenylhydrazin noch zwei weitere Verbindungen zu isoliren: eine in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung der Formel $C_{28}H_{22}N_2O$, die bei 173—174° schmilzt; dies ist anscheinend das Monohydrazon des $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrols; ferner eine zweite, in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 206° krystallisirende Verbindung der Formel $C_{21}H_{16}N_2$. Letztere ist wahrscheinlich ein Derivat eines aus dem $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol unter Abspaltung einer Benzoylgruppe entstehenden β-Diketons oder β-Ketoaldehyds. Je nachdem die am α- oder am β-Kohlenstoffatom befindliche Benzoylgruppe abgespalten wird, entsteht entweder Dibenzoylmethan oder Phenylbenzoylacetaldehyd:

I. $$\begin{matrix} C_6H_5.C & = & CH \\ | & & | \\ C_6H_5.CO & & CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CO.CH_2 \\ | \\ CO.C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5.CHO.$$

II. $$\begin{matrix} C_6H_5.C & = & CH \\ | & & | \\ C_6H_5.CO & & CO.C_6H_5 \end{matrix} + H_2O$$

$$= \begin{matrix} C_6H_5.CH.COH \\ | \\ C_6H_5.CO \end{matrix} + C_6H_5.COH.$$

Beide Verbindungen liefern mit Phenylhydrazin unter Abspaltung von zwei Molekülen Wasser, Triphenylpyrazol, und zwar liefert Dibenzoylmethan 1-, 3-, 5-Triphenylpyrazol, Phenylbenzoylacetaldehyd 1-, 3-, 4- oder 1-, 4-, 5-Triphenylpyrazol. Da nun unsere Verbindung von dem von Knorr und Laubmann[1]) aus Dibenzoylmethan und Phenylhydrazin erhaltenen 1-, 3-, 5-Triphenylpyrazol verschieden ist, so ist sie wohl als 1-, 3-, 4- oder als 1-, 4-, 5-Triphenylpyrazol aufzufassen.

Mit Hydroxylaminchlorhydrat reagirt $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol ebenfalls unter Verlust einer Benzoylgruppe. Der in dieser Reaction entstehende Körper von der Formel $C_{15}H_{11}NO$ (Schmelzpunkt 73—75°) ist nach gefälliger Privatmittheilung von Hrn. Dr. Claisen verschieden von dem aus Dibenzoylmethan und Hydroxylamin entstehenden Diphenylisoxazol. Er dürfte sich also wohl ebenfalls von dem Phenylbenzoylacetaldehyd ableiten und ist folglich entweder als ein Diphenyl-

[1]) Diese Berichte XXI, 1206.

isoxazol oder als ein Cyanid der Formel $\begin{matrix} C_6H_5 . CH . CN \\ | \\ C_6H_5 . CO \end{matrix}$ aufzufassen; letzteres ist vielleicht aus Bromdesoxybenzoïn und Kaliumcyanid zu erhalten. Wir gedenken diesen Versuch auszuführen.

Die hier geschilderten Versuche werden wir demnächst an anderem Orte ausführlich mittheilen. Hr. Dr. Laycock hierselbst ist damit beschäftigt, die von uns bei dem $\alpha\beta$-Dibenzoylstyrol und dem Tripenylcrotolacton aufgefundenen Reactionen auch auf die Oxylepidene zu übertragen; derselbe wird besonders die Einwirkung von Ammoniak und von Aminen auf die Oxylepidene untersuchen.

London, den 29. October. Normal School of Science, South Kensington.

512. Br. Lachowicz: Ueber eine Bildungsweise von Benzaldoxim.

(Eingeg. am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In Fortsetzung der Untersuchung über die Zersetzung aminartiger Verbindungen durch Amine [1]) bin ich zu einigen neuen Thatsachen gelangt, von denen ich hier eine kurze Notiz über eine Darstellungsweise von Benzaldoxim mir mitzutheilen erlaube.

Ich konnte schon damals nachweisen, dass alle primären und secundären Amine in der Weise auf aminartige Verbindungen, wie z. B. Hydrobenzamid, einwirken, dass sie ihre Wasserstoffatome der Amingruppe an die Stickstoffatome des Hydrobenzamids abgeben, welche letzteren in Form von Ammoniak entweichen, während die zurückgebliebenen Reste der reagirenden Körper sich miteinander verbinden. So z. B. reagiren die Toluidine mit Hydrobenzamid nach der Formel:

$$3 . C_7H_7 . NH_2 + (C_6H_5 . CH)_3N_2 = 2NH_3 + 3C_6H_5 . CH . NC_7H_7.$$

Es hat sich nun herausgestellt, dass das Hydrobenzamid sich auch dann in obiger Weise zersetzt, wenn anstatt freier Amine ihre Chlorwasserstoffsalze einwirken. Die Umsetzung erfolgt sogar leichter, als bei Anwendung freier Amine. Auf diese Weise wurden die Benzylidenderivate von Anilin, Toluidin und Piperidin dargestellt.

[1]) Monatsh. für Chem. 9, 695.

Diese Eigenschaft der Aminsalze wurde benutzt und das Hydrobenzamid der Einwirkung von chlowasserstoffsaurem Hydroxylamin ausgesetzt. Die Zersetzung erfolgt leicht und in der oben erwähnten Richtung nach der Formel:

$$3\,.\,HO\,.\,NH_2\,.\,HCl + (C_6H_5\,.\,CH)_3N_2 = 2NH_4Cl + 3\,C_6H_5\,.\,CH\,.\,NOH + HCl.$$

Angesichts der etwas umständlichen, von J. Petraczek[1]) angegebenen Darstellungsweise von Benzaldoxim, zu dessen Bildung 24 Stunden erforderlich sind, verdient die obige, in jeder Beziehung bequeme Darstellung von Benzaldoxim mit einigen Worten beschrieben zu werden.

Es werden nämlich zu dem Zwecke beide getrockneten Körper in entsprechendem Verhältniss abgewogen und in einem Porzellanmörser innig zusammengerieben. Die pulverige Masse erwärmt sich, wird halbflüssig, und die Reaction ist nach 10—15 Minuten beendigt. Zuletzt wird die halbflüssige Masse mit kaltem Wasser ausgewaschen, wodurch das gebildete Benzaldoxim sich als schweres, geruchloses Oel ausscheidet. Ueber Schwefelsäure getrocknet, siedete es mit Zersetzung oberhalb 220°, gab das Natriumäthylat das in Wasser ohne Zersetzung lösliche Natriumsalz des Benzaldoxims und mit Lösungen der Metallsalze die charakteristischen Niederschläge.

Die Reaction erfolgt auch dann, wenn beide Körper in wässerigem Alkohol gelöst und in der Kälte einige Stunden stehen gelassen werden. Das Erwärmen der Lösung beschleunigt zwar die Umsetzung, bewirkt aber auch eine theilweise Zersetzung des gebildeten Productes durch die freie Salzsäure.

Bei Anwendung fester, trockener Körper ist die Ausbeute am besten.

---

[1]) Diese Berichte XV, 2783; XVI, 823.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 12, S. 2376, Z. 5 v. o. lies: »Krystallen. In« statt »Krystallen in«.
» » » 12, » 2378, » 1 v. o. lies: »Versuch das Krystallgemenge der beiden durch ihr spec. Gewicht zu trennen« statt »Versuch, dass das Krystallgemenge der beiden durch ihr spec. Gewicht zu trennen ist«.
» » » 13, » 2592, » 9 v. u. und S. 2600, Z. 8 v. o. lies: »Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. B. Jaffé« statt »Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. M. Grodzki«.
» » » 13, » 2627, » 2 v. u. lies: »Northcote« statt »Northcate«.
» » » 13, » 2629, » 1 v. u. lies: »ist« statt »sind«.
» » » 13, » 2640, » 11 v. u. lies: »Eisenhydroxyd« statt »Schwefeleisen«.
» » » 13, » 2661, » 12 v. u. lies: »alkoholischen« statt »wässrigen«.

Nächste Sitzung: Montag, 11. November 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. November 1889.

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

Das Liebig-Denkmal in Giessen.

Berlin, den 1. August 1889.

Hochgeehrter Herr College!

In der Anlage beehre ich mich Ihnen die Abschrift eines Briefes mitzutheilen, welchen ich in meiner Eigenschaft als Vorsitzender der Executiv-Commission für die Errichtung des Liebig-Denkmals in Giessen von Herrn Professor Schaper erhalten habe.

Mir scheint, besonders nachdem ich mir noch vor Kurzem den von dem Giessener Local-Comité in Aussicht genommenen, durch neuerdings ausgeführte Bauten unerquicklich beengten Platz angesehen habe, der von Herrn Professor Schaper ausgesprochene Wunsch die höchste Beachtung zu verdienen.

Die Executiv-Commission darf sich glücklich schätzen, in Professor Schaper den Meister gefunden zu haben, welcher ihr ein so herrliches, dem Goethe-Denkmal im Berliner Thiergarten in jeder Beziehung ebenbürtiges Liebig-Standbild geschaffen hat. Auf eine völlig befriedigende Lösung ihrer Aufgabe wird sie aber doch wohl nur dann rechnen dürfen, wenn sich das Local-Comité in Giessen entschliesst, dem Wunsche Schaper's bezüglich der Platzfrage Rechnung zu tragen.

Leider ist die Executiv-Commission nicht in der Lage, die Wahl des Platzes anlangend eine Entscheidung zu treffen, sie muss sich meiner Ansicht nach damit begnügen, die Gewährung des von Professor Schaper kund gegebenen Wunsches auf das Dringendste zu befürworten.

Ehe ich mich aber als Vorsitzender der Commission dem Local-Comité gegenüber in diesem Sinne ausspreche, möchte ich zuvor die Auffassung meiner Herren Collegen erfahren. Ich bitte Sie daher, mir Ihre Ansicht in der vorliegenden Angelegenheit sobald als möglich mittheilen zu wollen.

Hochachtungsvoll und ergebenst

der Ihrige

A. W. Hofmann.

An

Herrn Prof. Carriere in München,
» Geh. Rath Kekulé in Bonn,
» Geh. Rath Kopp in Heidelberg,
» Geh. Rath Scheibler in Berlin,
» Prof. Volhard in Halle,
» Prof. Will in Giessen.

Berlin, den 30. Juli 1889.

Hochgeehrter Herr Professor!

Gestatten Sie mir, dass ich heute nochmals schriftlich auf eine Angelegenheit zurückkomme, mit der ich Sie bisher schon so oft, wenn auch vergeblich, mündlich belästigt habe.

Das Liebig-Denkmal geht jetzt seiner Vollendung entgegen. Die Statue selbst ist fertig und erfreut sich allgemeiner Anerkennung, auch von Seiten der Nachkommen Liebig's, welche sie in meinem Atelier gesehen haben. Sie selbst haben das Denkmal, während seines Entstehens, zu wiederholten Malen gesehen und wissen, mit welcher Hingabe ich daran gearbeitet habe. Auch die allegorischen Figuren für den Sockel sind soweit vorgeschritten, dass ich hoffe, die Aufstellung des Denkmals wird im Sommer des nächsten Jahres vor sich gehen können. Unter diesen Umständen werden Sie mir verzeihen, wenn ich Sie noch einmal mit meinem Anliegen wegen der Platzfrage behellige.

Sie haben mir zwar erklärt, dass das Giessener Local-Comité nach wie vor an dem ungeeigneten Platze vor dem Universitätsgebäude festhält, aber es will mich bedünken, dass Sie als Vorsitzender der Executiv-Commission das Recht haben, ja ich möchte sagen, dass es Ihnen Pflicht ist, bei den Giessener Herren noch eine letzte Vorstellung zu machen. Es kann dem Künstler, der einige Jahre seines Lebens mit Lust und Liebe an einem Werk gearbeitet hat, nicht gleichgültig sein, unter welchen äusseren Bedingungen dieses Werk der Nachwelt zur Anschauung kommt. Ich verstehe ja sehr wohl,

dass man das Denkmal eines Mannes, welcher der Universität solchen Glanz verliehen hat, auch räumlich mit dem Sitze der Hochschule in Verbindung bringen will, und jeder wird diesem Gedanken sympathisch gegenüber stehen, allein seine Verwirklichung setzt doch voraus, dass vor der Universität auch ein geeigneter Platz vorhanden ist. Dies ist aber meiner Ueberzeugung nach durchaus nicht der Fall.

Das Denkmal würde auf diesem Platze eine Aufstellung bekommen müssen, bei welcher seine Hauptansicht nach Norden gewendet ist und würde also nie so beleuchtet werden, wie dies nöthig ist, um die unerlässliche Wirkung zu haben. Sodann ist ein architektonischer Hintergrund, wie der vorhandene, der unerfreulichste für ein in Marmor ausgeführtes Denkmal. Sie theilten mir allerdings mit, dass eine Gebüschanlage hinter dem Denkmal anzubringen wäre, was ich aber für gänzlich ausgeschlossen halte, da man in Giessen nicht etwas nachmachen wird, was sich hier in Berlin bei dem Schiller-Denkmal als gänzlich verfehlt herausgestellt hat, indem man das herrliche Schauspielhaus Schinkel's, um die Schiller-Statue zu heben, mit einem grünen Pflanzenschirm verdeckt hat; auch dürfte in Giessen der Raum dafür noch weit beschränkter sein, als es hier in Berlin der Fall war.

Machen Sie also, geehrter Herr Professor, noch eine letzte Anstrengung, die Mitglieder des Local-Comités zu überzeugen, dass die Wahl, welche sie getroffen haben, eine unglückliche ist, und dass ich nur mit grösstem Widerstreben das Denkmal auf diesem Platz aufstellen würde. Sollten Ihre Vorstellungen durchschlagen, so würde es nicht schwer fallen, eine geeignete Stelle in den schönen Anlagen der Stadt aufzufinden. Ich würde selbst gern nach Giessen kommen und mich bei dieser Wahl dem Comité zur Verfügung stellen.

Sollte aber wider Verhoffen auch diese letzte, dringende Bitte kein Gehör finden, so habe ich wenigstens das meine gethan, und dieser Brief, den ich zu den Akten der Executiv-Commission zu nehmen bitte, soll mir, wenn man zu spät meine Warnung als begründet erkennen wird, bezeugen, dass ich es an Bemühungen, meinem Werk eine geeignete Aufstellung zu geben, nicht habe fehlen lassen.

Hochachtungsvoll und ganz ergebenst

F. Schaper.

An
Herrn Prof. A. W. von Hofmann in Berlin.

Der Vorsitzende beklagt, der Versammlung Kenntniss von dem Tode eines geschätzten Mitgliedes der Gesellschaft geben zu müssen. Am 26. October ist

HR. GEORG FRIEDRICH HEYL

aus dem Leben geschieden. Der Verstorbene stand an der Spitze einer grossartigen Fabrik von Erdfarben in Charlottenburg, welche in den letzten Jahren einen solchen Umfang angenommen hatte, dass er sich veranlasst sah, eine Filiale in London zu errichten. Diese Ausdehnung des Geschäftes nöthigte Hrn. Heyl des Oefteren England zu besuchen: so kam es auch, dass ihn der Tod fern von der Heimath ereilte.

Der Vorsitzende hofft, dass dem Verstorbenen ein Nachruf von befreundeter Hand nicht fehlen werde.

Die Anwesenden erheben sich von ihren Sitzen.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Rockwood, Elbert W., Jowa City, Jowa, U. S. A.;
Schaefer, Dr. E., Berlin;
Bonhöffer, Dr. Otto, Schelploh;
Quincke, Fräulein Helen, Columbus, Miss., U. S. A.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Kohn, Leopold, École de Chimie, Genève (durch C. Graebe und S. Levy);
Passmore, F. W., Rennweger Glacisstr. 9 1/3, Würzburg (durch W. Wislicenus und J. Tafel);
Fuchs, Oskar, Steinweg, Schmidt, Max, Rothergraben, } Marburg i. H. (durch Th. Zincke und Ferd. Tiemann);
Margulies, Dr. Otto, Rannersdorf bei Wien (durch J. Herzig und R. Wegscheider);
Parker, J. Gordon, Ström, K. Torstensen, Shöelds, John, Mackenzie, William C., } chem. Institut, Strassburg i. E. (durch R. Fittig und L. Wolff);
Wilkie, John, 12 Goldgiessen, Strassburg i E. (durch H. F. Morley und W. J. Rusell);

Heymann, Philibert, Markthallenstr. 2, Berlin NW. (durch S. Gabriel und G. Thurnauer);
Schiesseak, E., Chemiker, Tegelerweg 2, Charlottenburg (durch H. Finzelberg und R. Daum);
Bogdahn, Franz, Sackheimer-Mittelstr. 15, Lossen, Clemens, Drummstr. 21, } Königsberg i. Pr. (durch W. Lossen und R. Blochmann);
Marsh, Dr. Charles W., Clark University, Worcester, Mass., U. S. A. (durch J. U. Nef und M. Loeb);
Baker, Charles Frederic, University College, London (durch W. Ramsay und J. N. Collie);
Brunck, R., Berlin NW., Schiffbauerdamm 3 II (durch O. Bergami und A. Bistrzycki).
Grohmann, Alexander, Berlin NW., Mittelstr. 46 (durch M. Schöpff und J. Biedermann).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:
Biedermann, R. Chemiker-Kalender 1890.

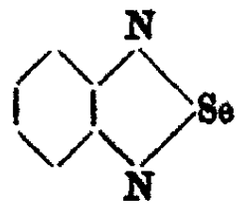
Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

513. O. Hinsberg: Ueber Piaselenole und Piasthiole.

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

Wie ich vor einiger Zeit gezeigt habe[1]), reagirt die selenige Säure schon bei gewöhnlicher Temperatur mit den aromatischen Orthodiaminen unter Bildung von Körpern, welche den Ring:



enthalten. Die so entstehenden Piaselenole sind durch eine auffallende Uebereinstimmung mit einigen im Stickstoffkern substituirten Chinoxalinen ausgezeichnet.

[1]) Diese Berichte XXII, 862.

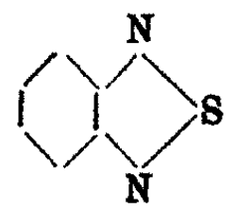
Eine weitere Ausdehnung der Untersuchung schien in zwei Richtungen von besonderem Interesse zu sein. Einmal musste festgestellt werden ob die Reaction der selenigen Säure mit Orthodiaminen eine allgemeine ist und ob auch Para- und Metadiamine unter Bildung von Condensationsproducten mit seleniger Säure resp. Selendioxyd reagiren; zweitens war es naheliegend die Reaction der Orthodiamine auch mit anderen Oxyden und Hydroxyden der Metalloïde sowie deren Chlorverbindungen zu studiren.

Wie vorauszusehen war, zeigten die aromatischen Para- und Metadiamidoverbindungen keine glatte Reaction mit seleniger Säure, sie wirkten vielmehr reducirend auf Letztere ein. Auch ein Diamin der Fettreihe, das Aethylendiamin hatte keine Neigung, selbst bei erhöhter Temperatur, mit Selendioxyd ein den Piaselenolen analoges Product zu bilden.

Dagegen scheint die Reaction der aromatischen Orthodiamine mit seleniger Säure resp. deren Anhydrid, wie des Weiteren angestellte Versuche mit *o*-Phenylendiamin, Aethoxyphenylendiamin und Triamidobenzol ergaben, stets in derselben Weise zu verlaufen.

Zur Lösung der zweiten der oben aufgeworfenen Fragen wurden einige Versuche über die Wechselwirkung zwischen phosphoriger Säure, Borsäureanhydrid, Tellurdioxyd und Schwefeldioxyd einerseits und *o*-Phenylendiamin andererseits angestellt.

Von diesen Substanzen wirkt nur das Schwefeldioxyd [1]) analog dem Selendioxyd, indem ein aus zwei Kohlenstoffatomen, zwei Stickstoffatomen und einem Schwefelatom bestehender Ring, der Piazthiolring gebildet wird:



Die Reaction zwischen Schwefligsäure und Orthodiaminen verläuft aber ungleich schwieriger, wie die Umsetzung mit seleniger Säure; es findet nämlich erst bei 180° eine Einwirkung statt. Die Piazthiole zeigen, wie die schönen Untersuchungen von V. Meyer über Thiophen voraussehen liessen, eine ziemliche Uebereinstimmung mit den analogen Basen der Chinoxalinreihe; so in Siedepunkt, Geruch u. s. w. Jedoch ist die Aehnlichkeit der physikalischen und chemischen Eigenschaften nicht so hervortretend wie diejenige zwischen Thiophen und Benzol.

---

[1]) PCl_3, $POCl_3$ und $AsCl_3$ wirken ebenfalls nicht unter Ringschliessung auf *o*-Diamine.

Das Schwefeldioxyd verhält sich bei der besprochenen Reaction ganz wie Glyoxal oder ein Orthodiketon:

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + (C_2H_2)O_2 = C_6H_4N_2(C_2H_2) + 2H_2O$$

$$C_6H_4{<}^{NH_2}_{NH_2} + SO_2 = C_6H_4N_2S + 2H_2O$$

Im Folgenden gebe ich die Beschreibung der neu erhaltenen Verbindungen.

Piaselenol, $C_6H_4N_2Se$.

Dieser einfachste Vertreter der Selenole entsteht ganz glatt, wenn man gleiche Moleküle von seleniger Säure und Orthophenylendiamin in wässeriger Lösung zusammenbringt. In seinen Eigenschaften gleicht er vollkommen dem schon früher beschriebenen Methylpiaselenol. Die farblosen Nadeln des Körpers sind in Alkohol, Aether, Benzol u. s. w. leicht löslich, in Wasser schwer löslich und verbreiten beim Erhitzen einen charakteristischen, chinoxalinähnlichen Geruch. Der Schmelzpunkt liegt bei 76°. Die Salze sind gelb gefärbt und werden durch viel Wasser unter Abscheidung der freien Base zersetzt; mit Jodlösung entsteht ein charakteristisches grünes Perjodid.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_4N_2Se$
C	39.57	39.34 pCt.
H	2.70	2.18 »
N	15.10	15.30 »

Aethoxypiaselenol, $C_6H_3{<}^{OC_2H_5}_{N_2Se}$

Bringt man Aethoxyphenylendiamin, erhalten durch Reduction von Nitro-*p*-phenetidin, mit seleniger Säure in wässeriger Lösung zusammen, so tritt sofort eine Reaction ein, welche nach der Gleichung:

$$C_6H_3{<}^{OC_2H_5}_{NH_2}{}_{NH_2} + H_2SeO_3 = C_6H_3{<}^{OC_2H_5}_{N_2Se} + 3H_2O.$$

formulirt werden muss.

Das entstehende Aethoxypiaselenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen oder ganz schwach gelblichen Nadeln von anisartigem Geruch und dem Schmelzpunkt 103—104°. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine intensiv gelbrothe Lösung, die beim Verdünnen rein gelb wird. Die Lösung in den übrigen concentrirten

Mineralsäuren ist gelb, durch viel Wasser werden diese Lösungen unter Abscheidung der freien Base zersetzt. Die Reactionen mit Zinnchlorür und Jod-jodkalium verlaufen wie bei den anderen Piaselenolen.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_8N_2SeO$
N	12.18	12.33 pCt.

Amidopiaselenol, $C_6H_3\begin{cases}NH_2\\ N_2Se\end{cases}$

Während die bisher beschriebenen Ortho-Diamine auch bei hoher Temperatur glatt mit seleniger Säure reagiren, tritt bei Anwendung von Triamidobenzol (1, 2, 4) nur dann Selenolbildung ein, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet; bei höheren Wärmegraden dagegen wirkt das Triamin reducirend auf die selenige Säure ein. Selbstredend werden bei der Bildung des Amidoselenols nur die beiden in Ortho-Stellung befindlichen Amidogruppen des Phenylentriamins angegriffen.

Dieses Letztere lässt sich leicht darstellen, wenn man Paraphenylendiamin durch Schütteln mit Benzoylchlorid und Natronlauge benzoylirt und die Dibenzoylverbindung durch Erwärmen mit mässig starker Salpetersäure nitrirt. Das Nitrodibenzoyl-*p*-phenylendiamin wird dann weiter durch längeres Erwärmen mit starker Schwefelsäure auf dem Wasserbade in Nitrophenylendiamin umgewandelt und dieses mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Zur Darstellung des Amidopiaselenols löste man eine abgewogene Menge von reinem salzsaurem Triamidobenzol in wenig Wasser, fügte essigsaures Natron im Ueberschuss hinzu und kühlte gut ab. Wird nun eine ebenfalls concentrirte Lösung der genau berechneten Menge von seleniger Säure hinzugefügt, so scheidet sich alsbald unter Rothfärbung der Flüssigkeit die gesuchte Amidoverbindung in braunrothen Nädelchen ab, welche, wenn man mit ganz reinen Materialien gearbeitet hat sofort analysenrein sind. Der so gebildete Körper löst sich schwer in Wasser und zwar mit gelber Farbe, leichter in Aether, Benzol und Alkohol; in letzterem Lösungsmittel ist er mit braunrother Farbe löslich. Die Salze mit den Mineralsäuren sind sämmtlich intensiv braun gefärbt; übrigens scheint die salzsaure Lösung ziemlich zersetzlich zu sein, denn eine warme, überschüssige concentrirte Salzsäure enthaltende Lösung scheidet beim längeren Stehen stets amorphe braune Flocken ab. Kühlt man eine solche Lösung rasch ab, so krystallisirt das ziemlich schwer lösliche Chlorhydrat in rothbraunen kleinen Nadeln aus. Mit concentrirter Schwefelsäure entsteht eine, offenbar ein saures Salz enthaltende Lösung, welche im durchfallenden

Licht schwach röthlich, im auffallenden Licht nabezu farblos ist; beim Zusatz von Wasser wird die Flüssigkeit intensiv rothbraun [1]).

Zinnchlorür scheidet aus dem Amidopiaselenol sofort Selen ab; gegen die Einwirkung von Oxydationsmitteln ist der Körper, ungleich den übrigen Selenolen, wenig beständig und geht dabei in braune amorphe Substanzen über. Schmelzpunkt 149 — 150°. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5N_3Se$
N	21.04	21.21 pCt.

Piazthiol, $C_6H_4N_2S$.

Schweflige Säure wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf *o*-Phenylendiamin ein; erhitzt man jedoch ca. 2 g des Diamins mit einer concentrirten wässerigen Lösung von schwefliger Säure, welche etwas mehr als die berechnete Menge Schwefligsäure enthält, 5 bis 6 Stunden lang auf 180—200°, so wird fast alles Diamin in Piazthiol umgewandelt. Denselben Effect erzielt man, wenn man an Stelle von wässeriger schwefliger Säure Natriumbisulfit in concentrirter Lösung verwendet, wobei dieses unter Abgabe von schwefliger Säure in neutrales Natriumsulfit übergeht. Schliesslich kann auch noch Piazthiol erhalten werden, wenn in zum Sieden erhitztes Phenylendiamin trocknes Schwefeldioxyd eingeleitet wird; man beobachtet hierbei jedoch meistens die Bildung störender, theerartiger Nebenproducte. Zur Isolirung des Piazthiols säuert man die Reactionsmasse mit Salzsäure an, destillirt mit Wasserdampf und trocknet die übergehenden Krystalle über Schwefelsäure.

Man bekommt auf diese Weise farblose Krystalle von intensivem Geruch, welcher an den des Chinoxalins erinnert, aber doch davon verschieden ist. Der Schmelzpunkt liegt bei 44°, der Siedepunkt bei 206° (uncorr.).

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4N_2S$
C	52.48	52.94 pCt.
H	3.07	2.94 »
S	23.74	23.53 »

Piazthiol ist in heissem Wasser schwerlöslich und wird beim Abkühlen der Lösung zunächst in Oeltröpfchen abgeschieden, welche nach einiger Zeit erstarren; von den organischen Lösungsmitteln wird die Verbindung leicht aufgenommen. Die sauren Eigenschaften sind nur schwach, denn die Lösung der Substanz in einer concentrirten

---

[1]) Amidochinoxalin (Ann. Chem. Pharm. 287, 345) giebt mit concentrirter Schwefelsäure ein violettes Salz, welches auf Zusatz von Wasser in das braunrothe normale Sulfat übergeht. Aehnlich verhalten sich viele Amidoazine.

Mineralsäure wird durch Zusatz von wenig Wasser sofort getrübt. Bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des Piazthiols. Man kann es beispielsweise über Kupferpulver destilliren oder in verdünnter alkoholischer Lösung mit Quecksilberchlorid auf 250° erwärmen, ohne dass eine Veränderung eintritt. Erst wenn man mit Quecksilberchlorid auf 260—280° erhitzt, tritt eine theilweise Zersetzung des in der Kälte zunächst entstehenden Doppelsalzes unter Bildung von Schwefelquecksilber ein. Der nähere Verlauf der Reaction wurde noch nicht untersucht.

Kaliumbichromat und starke Schwefelsäure sind ebenfalls ohne Einwirkung. Kaliumpermanganat in verdünnter schwachsaurer Lösung wirkt nur langsam ein, dann aber anscheinend unter völliger Verbrennung des Piazthiols; wenigstens konnte kein gut charakterisirtes Zwischenproduct, etwa ein Sulfoxyd von der Formel $C_6H_4N_2SO$ isolirt werden.

Gegen Reductionsmittel ist Piazthiol weniger beständig. Zwar wird es von Zinnchlorürlösung kaum verändert, doch erhält man beim Erwärmen mit Zinn und Salzsäure sofort eine lebhafte Schwefelwasserstoffentwicklung; in der salzsauren Lösung lässt sich mittelst Phenanthrenchinon leicht Phenylendiamin nachweisen.

Methylpiazthiol, $C_6H_3\begin{cases}CH_3\\N_2S\end{cases}$.

Die Verbindung entsteht durch Erhitzen von *m-p*-Tolylendiamin mit schwefliger Säure in wässeriger Lösung auf 180°. Sie gleicht in ihren Eigenschaften völlig dem homologen Piazthiol. Der Schmelzpunkt wurde bei 34°, der Siedepunkt bei 233—234° (uncorr.) gefunden. Die Elementaranalyse ergab die Zahlen:

	Gefunden I.	II.	Berechnet für $C_7H_6N_2S$
C	55.86	55.42	56.0 pCt.
H	4.17	3.92	4.0 »
N	18.78		18.67 »
S	21.61		21.33 »

Die Moleculargrösse des Tolupiazthiols wurde durch eine Bestimmung nach Raoult's Methode controlirt, für deren Ausführung ich Hrn. Dr. Fromm zu Dank verpflichtet bin. Unter Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel ward das Moleculargewicht 143 gefunden, während die Formel $C_7H_6N_2S$ die Zahl 150 verlangt. Die Salze des Methylpiazthiols sind sämmtlich farblos und werden durch Wasser sofort zerlegt. Das Platindoppelsalz kann erhalten werden, wenn man die Base in concentrirter Salzsäure löst und eine Auflösung von Platinchlorid in concentrirter Salzsäure hinzufügt. Die

ausfallenden rothgelben Krystalle werden ebenfalls durch Wasser zersetzt und zwar unter Bildung einer hellgelben schwerlöslichen Verbindung, die noch nicht isolirt worden ist.

Das über Schwefelsäure und Aetzkali getrocknete Platindoppelsalz hatte einen Platingehalt von 26.3 pCt.; nach dem Waschen mit trockenem Aether stieg derselbe auf 28.9 pCt. Für die Formel $(C_7H_6N_2S)_2H_2PtCl_6$ berechnet sich ein Gehalt von Pt = 27.34 pCt.; offenbar liegt eine sehr unbeständige Verbindung vor.

Gegen Reductions- und Oxydationsmittel verhält sich das Methylpiazthiol ganz analog der nicht methylirten Verbindung. Mit Eisenchlorid, sowie mit Isatin und concentrirter Schwefelsäure entstehen keine Färbungen. Jodmethyl ist selbst bei 160° ohne Einwirkung, dagegen entsteht mit Jod bei Gegenwart von Jodwasserstoffsäure schon in der Kälte ein gut krystallisirtes Perjodid. Gegenüber salpetriger Säure sind die Piazthiole analog den Selenolen völlig beständig.

Zur näheren Charakterisirung des leicht zugänglichen Methylpiazthiols wurden noch einige Derivate desselben dargestellt.

Nitromethylpiazthiol, $C_6H_2\begin{cases}NO_2\\CH_3\\N_2S\end{cases}$.

Beim Erwärmen von Tolupiazthiol mit mässig concentrirter Salpetersäure tritt nur Salzbildung ein; löst man dagegen in concentrirter Schwefelsäure, fügt starke Salpetersäure im Ueberschuss hinzu und giesst dann in Wasser, so fällt ein Nitroproduct in Form von schwachgelben Krystallen aus. Dieselben ändern nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Eisessig und Alkohol ihren Schmelzpunkt 154—156° nicht mehr. Die Analyse deutet auf ein Mononitropiazthiol:

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_5N_3O_2S$
N	21.16	21.53 pCt.

es könnte jedoch auch ein Gemenge zweier isomerer Nitrokörper vorliegen, worauf der nicht ganz scharfe Schmelzpunkt hinweist.

Die Verbindung krystallisirt aus Alkohol in farblosen Nadeln, welche kaum mehr basische Eigenschaften besitzen; mit Kalilauge entsteht unter Zersetzung eine braunroth gefärbte Lösung.

Brommethylpiazthiol, $C_6H_2\begin{cases}Br\\CH_3\\N_2S\end{cases}$.

Methylpiazthiol scheidet beim Zusatz von Brom zu seiner Lösung in Chloroform ziemlich grosse rothe Krystalle aus, die wahrscheinlich ein Perbromid sind. Nach längerem Liegen an der Luft gehen diese Krystalle in ein weisses Substitutionsproduct des Tolupiazthiols über welches bei 98° schmilzt.

Denselben Körper erhält man, wenn man Methylpiazthiol in heisser Eisessiglösung mit 2 Atomgewichten Brom versetzt; das directe Sonnenlicht hat hierbei anscheinend keinen Einfluss auf den Verlauf der Reaction. Zur Analyse wurde der Körper mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_7H_6BrN_2S$
N	12.4 und 12.06	12.23 pCt.

Brommethylpiazthiol bildet geruchlose, weisse Nadeln, welche mit Wasserdampf schwer flüchtig sind. Der constante Schmelzpunkt deutet auf eine einheitliche Verbindung[1]). Da das Bromatom sehr fest haftet und beispielsweise durch Kochen mit Alkali oder Silbernitrat nicht herausgenommen werden kann, hat die Substitution sehr wahrscheinlich im Benzolkern stattgefunden; an welcher Stelle sich das Bromatom befindet, würde leicht festzustellen sein, wenn man den Körper mit Zinn und Salzsäure reducirte und das gebildete Bromtoluylendiamin einer näheren Untersuchung unterzöge.

Einige weitere Versuche über die Reaction zwischen *o*-Diaminen und den Chlorverbindungen der Metalloïde resp. den entsprechenden Säureestern behalte ich mir vor. Ferner sollen noch einige Versuche über das Verhalten von Schwefel und Selendioxyd gegenüber Cyanwasserstoffsäure u. a. Ketonreagentien angestellt werden.

Den Farbenfabriken vorm. Fr. Bayer & Co. in Elberfeld erlaube ich mir auch an dieser Stelle für die freundliche Unterstützung der vorliegenden Untersuchung meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Freiburg i. B. Prof. Baumann's Laboratorium.

---

514. Richard Hafner: Ueber die Einwirkung von Brom auf *p*-Toluidin in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure.

(Eingegangen am 28. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wie ich unlängst[2]) mitgetheilt habe, wirkt Chlor auf das Paratoluidin bei überschüssig vorhandener concentrirter Schwefelsäure nur unvollständig ein — unter Bildung von *m*-Chlortoluidin und namentlich, was ein grösseres Interesse hat, von Orthochlortoluidin: ($CH_3 : Cl : NH_2 = 1 : 2 : 4$).

---

[1]) In kleiner Menge tritt noch ein intensiv riechendes, niedrigschmelzendes Nebenproduct auf.

[2]) Diese Berichte XXII, 2524.

Nachträglich einige Erfahrungen über die Reactionsverhältnisse des Broms unter ähnlichen Umständen mit dem Paratoluidin.

Zu 30 g Sulfat dieser Base in 400 g 97 procentiger Schwefelsäure wurden langsam 125 g Brom gesetzt, dann das Gemisch unter öfterem Durchschütteln circa 10 Tage sich selbst überlassen. Deutliche Bromwasserstoffbildung.

Nicht in Lösung gegangenes Brom ist im Scheidetrichter, gelöstes durch einen Luftstrom entfernt und hierauf die Flüssigkeit in eine Wasser-Eismischung gegossen worden. Kein Niederschlag. Dagegen erfolgte durch überschüssige Natronlauge eine theils flüssige, theils flockige Ausscheidung, welche nach der Sonderung mittelst Aether ein dunkelrothes Oel bildete. Das Oel siedete bei der abgestuften Destillation zu etwa 10 g von 195—220°; zwischen 236—242° gingen circa 1 g, oberhalb 250—260° noch beinahe 4.5 g über.

Die erste Fraction gestand sehr rasch zu einer ausgesprochen krystallinischen Masse, welche aus verdünntem Weingeit in farblosen Blättchen krystallisirte und nach allen Eigenschaften (Schmp. 45°) offenbar noch unverändertes Paratoluidin war.

Das Destillat vom mittleren Kochpunkt erstarrte unschwer und krystallinisch in einer Kältemischung. Der festen Masse anhängende flüssige Theile sind durch Zerrühren mit eiskaltem, sehr flüchtigem Petroläther, Waschen damit, dann Abpressen beseitigt worden. Schmelzpunkt des Präparates 25—26°. Dieser Schmelzpunkt wird dem *m*-Brom-*p*-toluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 3 : 4$) zugeschrieben, welches bei 240° sieden soll. Auch schmolz das schön blätterig krystallisirte Nitrat meiner Base bei 182°, das Chlorhydrat bei ca. 210°, wie für die entsprechenden Salze des obigen Bromtoluidins angegeben ist, so dass ich zweifelsohne diesen Körper in Händen hatte.

Eine Brombestimmung ergab 42.67 pCt. Brom, während die Theorie 43.01 pCt. verlangt.

Das Destillat von 250—260° wurde durch erneute Fractionirung vom Kochpunkt 254—257° erhalten.

In einem Kältegemisch erstarrte es leicht, verflüssigte sich aber wieder gegen 20° und hat der für das *o*-Bromtoluidin angegebene Schmelzpunkt, zu 26°, trotz mehrfacher Reinigungsversuche, nicht erreicht werden können.

Bromgehalt des Präparates gefunden 42.60, berechnet für ein Monobromtoluidin 43.01 pCt.

Das Chlorhydrat und Bromhydrat meiner Base sind in Wasser nur wenig löslich, gleich den entsprechenden Salzen des *o*-Bromtoluidins. Dieses verwandelt sich mit Brom, nach Neville und Winther[1]), in einen farblosen, nadelig krystallisirten Körper vom

[1]) Diese Berichte XIV, 418.

Schmelzpunkt 82.5—83°, in das Tribromtoluidin: $CH_3 : NH_2 : Br_3 = 1 : 4 : 2 : 3 : 5$. Ich erhielt aus der salzsauren Lösung meiner Base mit Brom eine Substanz von übereinstimmenden Eigenschaften. Schmelzpunkt identisch 83°.

Berücksichtigt man sämmtliche hier angeführte Beobachtungen, auch dass die Siedepunkte des *m*-Brom-*p*-toluidins und muthmasslichen *o*-Brom-*p*-toluidins (Siedepunkt der Brombase bisher noch unbekannt) ungefähr denselben Temperaturabstand zeigen wie diejenigen des *m*- und *o*-Chlor-*p*-toluidins, so kann nicht wohl ein Zweifel sein, dass sich *o*-Brom-*p*-toluidin ($CH_3 : Br : NH_2 = 1 : 2 : 4$) gebildet hatte.

Bei einem andern Versuch — mit demselben Ingredientienverhältniss, dagegen längerer, circa sechswöchentlicher Zeitdauer — war mehr *p*-Toluidin in Reaction gegangen, aber das Ergebniss dieser sonst nicht verschieden.

Phenolartige Producte liessen sich weder hier noch beim ersten Versuche nachweisen.

Die concentrirte Schwefelsäure vermittelt wie bei der Nitrirung und Chlorirung, so auch bei der Bromirung des Paratoluidins die Mitbildung eines am Metaort zum Amid substituirten Derivats, welches andersonst nicht entsteht. Durch stark überschüssige Säure wird der orientirende Einfluss der Amidogruppe auch für das Brom zum grossen Theil aufgehoben.

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

---

515. Edv. Hjelt: Notiz über die Xylylensulfide.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Leser[1]) hat Kaliumsulfid auf *o*-Xylylenbromid einwirken lassen. Er erhielt ein mercaptanähnlich riechendes Oel, welches die Zusammensetzung des Xylylensulfids zeigte. Es wurde aber nicht näher untersucht. Ich habe diese Verbindung nach Leser's Vorschrift dargestellt. Sie ist ein bei 0° krystallinisch erstarrendes Oel, das sehr unbeständig ist, indem es in ein schwarzes Harz übergeht. In Aetherlösung kann es jedoch etwas längere Zeit aufbewahrt werden. Versetzt man diese Lösung mit Methyljodid, so erhält man das zu

[1]) Diese Berichte XVII, 1824.

erwartende Sulfinjodid in Form gelblicher Krystallblättchen, die bei 154—155° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5SCH_2J$
J	45.1	45.6 pCt.

Beim Erwärmen mit Silberoxyd und Wasser entsteht ein krystallisirtes, stark basisch reagirendes Sulfoniumhydrat.

Auch mit Mercurichlorid, Platinchlorid und Brom giebt das Sulfid Additionsproducte. Die Mercurichloridverbindung, welche in langen, weichen Nadeln krystallisirt, wurde analysirt.

	Gefunden	Berechnet für $C_8H_9S.HgCl_2$	für $(C_8H_9S)_2.HgCl_2$
Hg	36.0	49.2	36.8 pCt.
Cl	12.5	17.4	13.0 »

Die Verbindung scheint somit ein Derivat des mit Diäthylendisulfid [1]) analogen Dixylylendisulfids zu sein. — Das Sulfid selbst ist vielleicht auch kein einfaches Sulfid, sondern ein Disulfid:

$$C_6H_4<\begin{matrix}CH_2.S.CH_2\\CH_2.S.CH_2\end{matrix}>C_6H_4.$$

Ich bemerke hier, dass das entsprechende einfache Xylylenoxyd auch nicht dargestellt werden konnte. Diesbezügliche Versuche haben zu polymeren Verbindungen geführt [2]).

Ich habe auch die Einwirkung von Kaliumsulfid auf *m*- und *p*-Xylylenbromid untersucht. Hierbei entstehen weisse, amorphe, in keinen Mitteln lösliche Verbindungen, die ich zwar nicht ganz rein habe erhalten können, die aber einen Schwefelgehalt zeigten, welcher dem für Sulfid berechneten nahe kommt (bei *m*-Verbindung 22.8 statt 23.5 pCt. Schwefel). Die Verbindungen sind als polymere Sulfide zu betrachten und entsprechen den amorphen, unlöslichen Körpern, welche bei Einwirkung von Schwefelsäure auf *m*- und *p*-Xylylenglycol entstehen [3]).

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

---

[1]) Husemann, Ann. Chem. Pharm. 126, 280.
[2]) Hjelt, diese Berichte XIX, 1538.
[3]) Hjelt, diese Berichte XX, Ref. 259.

516. Edv. Hjelt: Ueber Allyläthylbernsteinsäuren.

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Zusammenhang mit meinen Untersuchungen über die symmetrischen Diäthylbernsteinsäuren habe ich die Darstellung der Allylmethyl- resp. äthylbernsteinsäuren in Angriff genommen. Ich wollte namentlich ihr Verhalten zu Bromwasserstoff untersuchen, um zu erfahren, ob die eventuelle, geometrische Isomerie sich bei den Lactonsäuren, die hierbei zu erwarten sind, wiederfindet oder nicht. Durch verschiedene Umstände wurde ich indessen gezwungen, diese Arbeit abzubrechen und habe sie erst kürzlich wieder aufgenommen.

Ich erlaube mir, hier eine ganz kurze vorläufige Notiz über die Allyläthylbernsteinsäure mitzutheilen:

Zuerst wurde die Allylbutenyltricarbonsäure dargestellt. Diese wurde bis zum Aufhören der Kohlensäureentwicklung erhitzt. Durch Umkrystallisirung der rückständigen Masse aus heissem Wasser wurden zwei Säuren erhalten. Beide haben die Zusammensetzung der Allyläthylbernsteinsäure, $C_9H_{14}O_4$. Die eine bildet kleine rhombische Blättchen, die in kaltem Wasser schwer löslich sind (1 : 110) und bei 155—156° schmelzen. Die andere krystallisirt in kleinen Tafeln, die einem weniger symmetrischen System angehören, ist leichter löslich in Wasser (1 : 37) und schmilzt bei 110—115°. Sie entsprechen somit ganz den beiden symmetrischen Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäuren. Die höher schmelzende ist ohne Zweifel die Parasäure, die niedriger schmelzende die Antisäure.

Helsingfors. Universitätslaboratorium.

---

517. H. Limpricht: Ueber das Verhalten des Anilins zu den Substitutionsproducten der Oxybenzoësäuren in höherer Temperatur.

(Eingegangen am 4. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die im Folgenden beschriebenen Reactionen finden nicht nur bei den Oxybenzoësäuren, in welchen ein drittes Atom Wasserstoff durch ein anderes Element oder eine Atomgruppe ersetzt worden ist, beim Erhitzen mit Anilin statt, sondern treten auch bei anderen Säuren von ähnlicher Constitution auf und nicht nur beim Erhitzen mit Anilin, sondern auch mit andern aromatischen Basen. Es liegt hier

für die Forschung ein Gebiet von grosser Ausdehnung vor, das ich mir, da ich mich in vielen Fällen darauf beschränken musste, das Eintreten der Reaction nachzuweisen, ohne die Untersuchung der dabei auftretenden Verbindungen vornehmen zu können, für einige Zeit zu reserviren wünsche. Eingehender ist bis jetzt nur das Verhalten einiger substituirter Oxybenzoësäuren gegen Anilin studirt worden.

Wie sich die nicht substituirten Oxybenzoësäuren beim Erhitzen mit Anilin verhalten, ist schon bekannt, doch hielt ich es nicht für überflüssig, die Versuche nochmals selbst auszuführen. Hübner und *Mensching*[1]) beobachteten das Auftreten geringer Mengen Salicylsäureanilid beim Erhitzen von Salicylsäure und Anilin, während Wanstrat[2]) es in reichlicher Menge erhielt, als er ein Gemisch von Salicylsäure und Anilin mit Phosphorchlorür erwärmte. Diese Methode wandte Kupferberg[3]) an, um die Anilide der *o-m-p*-Oxybenzoësäure darzustellen. Ich erhitzte die Oxybenzoësäure — jedesmal 10 g — mit 2 Mol. (14 g) Anilin 6 Std. am Rückflusskühler im Oelbade auf 200 — 210°, destillirte dann im luftverdünnten Raume bei einer 200° nicht übersteigenden Temperatur des Oelbades das nicht in Reaction getretene Anilin ab und wog den Rückstand. Das Auftreten von Ammoniak konnte dabei nicht beobachtet werden.

o-Oxybenzoësäure. Das Destillat bestand aus Anilin und Phenol, der Rückstand — 1.5 g — war Salicylsäureanilid. — Nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist schmolz es bei 134° und besass die vom Salicylsäureanilid angeführten Eigenschaften. Bei einer Temperatur von 250° unter einem Druck einer nur 300 mm hohen Quecksilbersäule verflüchtigte es sich noch nicht, aber über freiem Feuer liess es sich aus einer kleinen Retorte fast ganz unzersetzt überdestilliren. In der Retorte blieb nur ein geringer brauner Rückstand und das erstarrte Destillat lieferte beim Umkrystallisiren aus Weingeist wieder die bei 134° schmelzenden Krystalle. — Kupferberg (l. c. S. 446) giebt von allen drei Aniliden an, dass sie nicht unzersetzt destillirbar seien.

p-Oxybenzoësäure. Sie verhält sich wie die Salicylsäure. Das Destillat war ein Gemenge von Phenol und Anilin, der Rückstand — 2 g — war *p*-Oxybenzoësäureanilid, welches nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist schwach bräunlich gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 197° bildete.

m-Oxybenzoësäure. Das Destillat bestand nur aus Anilin, der bedeutende Rückstand (leider wurde die Gewichtsbestimmung ver-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 210, 341.
[2]) Diese Berichte VI, 336.
[3]) Journ. für prakt. Chem. [2], 16, 422.

gessen, doch musste dem Augenschein nach alle *m*-Oxybenzoësäure in das Anilid verwandelt sein) besass eine blaue Farbe, war in der Hitze flüssig, erstarrte beim Erkalten zu einem Harz und löste sich sehr leicht in Weingeist mit hell violetter Farbe. Beim Umkrystallisiren aus Weingeist wurde es fast vollständig in concentrisch gruppirten Nadeln erhalten, die bei 154° schmolzen, also *m*-Oxybenzoësäureanilid waren. Auf Zusatz von Wasser zur weingeistigen Lösung schieden sich kleine Blättchen mit demselben Schmelzpunkt aus. — Dieses abweichende Verhalten der *m*-Oxybenzoësäure hinsichtlich der Quantität des gebildeten Anilids entspricht ihrer im Vergleich mit der *o*- und *p*-Oxybenzoësäure weit grösseren Beständigkeit in höherer Temperatur.

Bei einem letzten Versuche wurden 10 g Salicylsäure mit einem Gemische von Anilin und salzsaurem Anilin auf 210° erhitzt. Auch hier bestand das Destillat aus Anilin und Phenol und aus dem Rückstande wurde etwas weniger als 1 g Salicylsäureanilid gewonnen. Der Zusatz von salzsaurem Anilin war also ohne Einfluss auf die Bildung des Anilides geblieben.

Werden substituirte Oxybenzoësäuren mit Anilin erhitzt, so bilden sich keine Anilide, sondern es findet eine tiefergehende Zersetzung unter Auftreten von Kohlensäure und Ammoniak statt.

Amidosalicylsäure, $C_6H_3 . \overset{1}{O}H . \overset{2}{C}O_2H . \overset{4}{N}H_2$. — Diese Säure lässt sich am leichtesten durch Erwärmen der Azobenzol-Salicylsäure mit 2 Mol. in verdünnter Salzsäure gelöstem Zinnchlorür, Fällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Abdampfen des Filtrates in einer Retorte darstellen. Aus der concentrirten Lösung scheidet sich die salzsaure Amidosalicylsäure in blättrigen Krystallen ab, während salzsaures Anilin in Lösung bleibt. Aus der concentrirten Lösung der salzsauren Amidosalicylsäure wird durch vorsichtigen Zusatz von Sodalösung die Amidosalicylsäure gefällt, auf einem Filter mit wenig Wasser ausgewaschen und nach dem Abpressen zwischen Papier in gelinder Wärme getrocknet. Für die zu beschreibenden Reactionen ist es jedoch viel vortheilhafter sogleich die salzsaure Amidosalicylsäure zu verwenden, die nur noch zwischen Papier abgepresst und über Schwefelsäure getrocknet wird.

Die Versuche mit dieser Säure sind von v. Rechenberg ausgeführt.

Erhitzt man die reine Amidosalicylsäure mit 2 Mol. Anilin im Oelbade auf 200—210°, so scheint zuerst keine Reaction einzutreten. Erst nach zwei Stunden entwickelt sich Ammoniumcarbonat in geringer Menge und der nicht geschmolzene Kolbeninhalt besteht noch nach vier Stunden zum grössten Theil aus unveränderter Amidosalicylsäure. Wird dagegen die Amidosalicylsäure mit salzsaurem

Anilin und wenig reinem Anilin auf gleiche Weise behandelt, so tritt nach kurzer Zeit Schmelzen des Kolbeninhaltes und reichliche Bildung von Ammoniumcarbonat ein und nach vier Stunden ist sämmtliche Amidosalicylsäure zersetzt. Die Gegenwart der Salzsäure begünstigt offenbar die Reaction und deshalb wurde die salzsaure Amidosalicylsäure direct zu den Versuchen angewandt.

Erhitzt man sie mit 2 Mol. Anilin im Kölbchen im Oelbade, so beginnt schon bei 160° die Entwicklung von Ammoniumcarbonat, und bei allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 210° ist die Zersetzung in ungefähr vier Stunden beendigt.

Sie findet nach folgender Gleichung statt:

$$C_6H_3.OH.CO_2H.NH_2, HCl + 2C_6H_5NH_2 = CO_2 + NH_3 + C_6H_5NH_2, HCl + C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_6H_5},$$

Phenylimid-Phenol.

Das Phenylimid-Phenol setzt sich aber zum Theil mit dem Anilin nach der Gleichung um:

$$C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_6H_5} + C_6H_5NH_2 = C_6H_4{<}^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5} + H_2O,$$

Diphenylimid-Phenylen.

Der braune, geschmolzene, nach dem Erkalten harte Kolbeninhalt wird zerrieben, zuerst mit sehr verdünnter Salzsäure zur Entfernung des Anilins behandelt, dann mit kaltem Weingeist ausgezogen, welcher das Phenylimid-Phenol löst, und der Rest endlich in kochendem Alkohol gelöst, aus dem beim Erkalten das Diphenylimid-Phenylen krystallisirt.

Phenylimid-Phenol, $C_6H_4{<}^{OH}_{NHC_6H_5}$.

Aus der mit kaltem Alkohol dargestellten Lösung setzt es sich beim Verdunsten zugleich mit einem braunen Harze ab, von welchem man es durch Auskochen mit grossen Quantitäten Wasser trennt. Die wässrige Lösung scheidet es nach dem Erkalten langsam in grossen flachen Prismen ab, die durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Wasser vollkommen weiss erhalten werden. Bei diesem Umkrystallisiren entstehen immer wieder durch Einwirkung der Luft braune Zersetzungsproducte. In einem Kölbchen kann die farblose wässrige Lösung zehn Stunden gekocht werden, ohne dass sie sich färbt, lässt man sie aber längere Zeit an der Luft stehen, so wird sie gelb, zuletzt braun, und beim Abdampfen in einer Schale scheiden sich braune flockige, unter dem Mikroskop als feine Nadeln erscheinende Massen zugleich mit einem braunschwarzen Harze ab.

Das Phenylimid-Phenol schmilzt bei 70° und lässt sich aus einer kleinen Retorte fast ohne Zersetzung überdestilliren. In kaltem Wasser

ist es schwer, in kochendem auch nicht leicht löslich, in Weingeist, Aether und Benzol ist es sehr leicht löslich. Von verdünnter Natronlauge wird es leicht gelöst, und Essigsäure scheidet es wieder weiss und krystallinisch aus der Lösung ab. Concentrirte Natronlauge zersetzt es unter Braunfärbung, und von Essigsäure werden jetzt braune Flocken gefällt. Concentrirte Salpetersäure färbt die wässrige Lösung blau. Nach dem Erhitzen mit Weingeist und Jodäthyl auf 100° fällt Wasser aus der Lösung eine braune harzige Masse, die sich aus weingeistiger Lösung beim Verdunsten in derselben Form wieder abscheidet; auch beim Erhitzen mit Weingeist, Jodäthyl und 1 Mol. Natronhydrat wurde dasselbe Resultat erhalten.

Diacetyl-Phenylimid-Phenol, $C_6H_4<^{OC_2H_3O}_{N(C_2H_3O)C_6H_5}$.

Das Phenylimid-Phenol wird mit überschüssigem Acetanhydrid mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und nach dem Abdestilliren des grössten Theils des Acetanhydrids der Rückstand nach dem Vermischen mit Wasser auf dem Wasserbade abgedampft. Es bleibt ein farbloser Syrup zurück, der beim Umrühren mit dem Glasstabe krystallinisch erstarrt und nach dem Lösen in Weingeist auf Zusatz von Wasser bis zur Trübung sich in weissen spindelförmigen Krystallen abscheidet. Sie schmelzen bei 119°, lösen sich leicht in Weingeist, Aether, Benzol und Aceton, schwer in heissem und kaum in kaltem Wasser.

Phenylimid-Phenolsulfonsäure, $C_6H_3<^{OH}_{NHC_6H_5}_{SO_3H}$.

Concentrirte Schwefelsäure löst das Phenylimid-Phenol langsam in der Kälte, ohne darauf einzuwirken, denn nach mehreren Stunden wird es durch Wasser wieder unverändert gefällt. Erhitzt man aber die schwefelsaure Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade, so bringt Wasser einen weissen krystallinischen Niederschlag von der angegebenen Zusammensetzung hervor. Beim Umkrystallisiren aus heissem Wasser, in dem der Niederschlag ziemlich schwer löslich ist, werden etwas grau gefärbte kleine Prismen erhalten. Sie schmelzen im Röhrchen noch nicht bei 260°, färben sich beim Erhitzen auf dem Platinblech erst schwarz und sintern dann zusammen, sind in Weingeist leicht, in Aether und Benzol kaum löslich. Von Alkalien werden sie leicht aufgenommen. Mit Wasser und Baryumcarbonat gekocht entsteht unter Aufbrausen ein Baryumsalz, das sich beim Verdunsten der wässrigen Lösung in krystallinischen Krusten, zuweilen auch in feinen krystallinischen Blättchen absetzt.

Diphenylimid-Phenylen, $C_6H_4<^{NHC_6H_5}_{NHC_6H_5}$.

Wie oben angegeben, geht diese Verbindung in Lösung, wenn das beim Erhitzen der salzsauren Amidosalicylsäure mit Anilin entstehende Product, nach der Behandlung mit Wasser und Weingeist in der Kälte, mit Weingeist ausgekocht wird. Aus der concentrirten weingeistigen Lösung scheidet es sich schon beim Erkalten ab und wird durch Umkrystallisiren aus Weingeist, oder besser durch Fällen der heissen weingeistigen Lösung mit Wasser gereinigt.

Kleine, zu Warzen vereinigte Nadeln, die immer etwas grau oder bräunlich gefärbt sind, bei 141° schmelzen, sich nicht in Wasser und den Alkalien, leicht in Weingeist, Aether, Chloroform, Aceton, Benzol, Schwefelkohlenstoff und Essigsäure lösen. Die Lösung färbt sich auf Zusatz einer Spur concentrirter Salpetersäure zuerst schön blau, dann blutroth. Concentrirte Schwefelsäure löst die Krystalle mit blauer Farbe. Mit concentrirter Salzsäure längere Zeit im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt, tritt keine Veränderung ein.

Die weingeistige Lösung, mit Zinnchlorür und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, giebt auf Zusatz von Wasser einen zinnhaltigen Niederschlag, der nach wiederholtem Lösen in Weingeist und Fällen mit Wasser wieder die bei 141° schmelzenden Krystalle liefert.

Die mit Salzsäure vermischte weingeistige Lösung färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit dunkler und giebt einen krystallinischen Niederschlag, von dem sich beim Verdunsten der Lösung in gelinder Wärme noch mehr abscheidet. Er schmilzt bei 127—132° und zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie das Diphenylimid-Phenylen. Obgleich diese Verbindung wegen leichter Zersetzbarkeit nicht von constanter Zusammensetzung erhalten werden konnte, steht doch fest, dass sie die Nitrosogruppe enthält. Auf dem Platinblech verpufft sie zwar nicht, aber im Röhrchen erhitzt treten rothe Dämpfe auf. Beim Liegen an der Luft und namentlich beim Erwärmen im Benzolbade tritt Zersetzung ein, wie durch fortwährende Aenderung des Schmelzpunktes constatirt werden konnte. Die Lösung in Essigsäure, mit Zinkstaub behandelt und dann mit Wasser gefällt, gab wieder das bei 141° schmelzende Diphenylimid-Phenylen.

Das Diphenylimid-Phenylen entsteht nicht aus dem Phenylimid-Phenol beim Erhitzen mit reinem Anilin, es war nach vierstündigem Erhitzen auf 210° keine Spur desselben nachzuweisen. Dagegen tritt es in reichlicher Menge auf, wenn dem Anilin noch salzsaures Anilin zugesetzt wird.

Das Phenylimid-Phenol und Diphenylimid-Phenylen sind Paraverbindungen:

$C_6H_4<^{OH\ (1)}_{NHC_6H_5\ (4)}$ $\qquad$ $C_6H_4<^{NHC_6H_5\ (1)}_{NHC_6H_5\ (4)}$.

Bei der Einwirkung des Anilins auf die Amidosalicylsäure: $C_6H_3\begin{cases}OH & (1)\\ CO_2H & (2)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$, treten die beiden Radicale CO_2H und NH_2 als CO_2 und NH_3 aus, 1 Atom Wasserstoff des Amids im Anilin tritt an Stelle von CO_2H und der Rest des Anilins, C_6H_5NH, an Stelle von NH_2.

Der Beweis für die Richtigkeit dieser Ansicht ist dadurch gegeben, dass die Amidosalicylsäure, $C_6H_3\begin{cases}OH & (1)\\ CO_2H & (3)\\ NH_2 & (4)\end{cases}$, welche Jäschin untersucht hat, beim Erhitzen mit Anilin dieselben beiden Verbindungen vom Schmelzpunkt 70 und 141° liefert, was offenbar nur geschehen kann, wenn die Reaction wie angenommen vor sich geht.

Greifswald, den 1. November 1889.

---

518. Wilhelm Wislicenus: Ueber die Einwirkung von Brom auf den Oxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 6. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im Oxalessigester lassen sich die Wasserstoffatome der CH_2-Gruppe leicht durch Brom ersetzen. Es entstehen so die Verbindungen:

Monobromoxalessigester, $COOC_2H_5 . CO . CHBr . COOC_2H_5$

und

Dibromoxalessigester, $COOC_2H_5 . CO . CBr_2 . COOC_2H_5$.

Da der letztere bei weitem leichter als der erstere zu erhalten ist, so sei seine Beschreibung vorangestellt.

Dibromoxalessigester.

Oxalessigester wird in irgend einem indifferenten Lösungsmittel, am besten Schwefelkohlenstoff oder trockenem Aether gelöst, und unter Vermeidung von Temperaturerhöhung langsam mit etwas mehr als der berechneten Menge (2 Mol.) Brom versetzt. Die Flüssigkeit nimmt schliesslich Farbe und Geruch des Broms an und es gelingt nicht, durch Schütteln der Lösung mit Soda und durch Abdunstenlassen des Lösungsmittels im Vacuum oder im getrockneten Luftstrom sie davon zu befreien. Sobald man indessen beginnt, das zurückgebliebene Oel im Vacuum zu destilliren, so geht zuerst eine kleine Menge einer dunklen, heftig riechenden Flüssigkeit fort und es folgen

die fast farblosen Fractionen, welche den Dibromoxalessigester enthalten. Nach mehrmaligem Fractioniren im Vacuum erhält man ihn rein. Er ist eine fast farblose ölige Flüssigkeit, welche bei etwa 20 mm Druck zwischen 165—168° siedet, in Wasser unlöslich ist und mit Eisenchlorid keinerlei Färbung giebt.

0.1444 g gaben 0.1461 g Kohlensäure und 0.0400 g Wasser.
0.3193 g gaben 0.3475 g Bromsilber.
0.3550 g gaben 0.3900 g Bromsilber.

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_{10}O_6Br_2$
C	27.6	—	27.7 pCt.
H	3.1	—	2.9 »
Br	46.3	46.7	46.2 »

Die Ausbeute ist etwa der Menge des angewandten Oxalessigesters gleich und würde wahrscheinlich grösser sein, wenn der käufliche Oxalessigester ganz rein wäre.

Der Dibromoxalessigester spaltet sich sehr leicht und zwar wird bei diesen Spaltungen immer die Bindung zwischen der Ketongruppe und der CBr_2-Gruppe gelöst. So scheidet sich schon bei der kürzesten Berührung mit Natronlauge oxalsaures Natron ab. Die Oxalsäure wurde als Kalksalz abgeschieden und durch die Kalkbestimmung nachgewiesen (gefunden 38.2 pCt. CaO; berechnet für $C_2O_4Ca + H_2O$: 38.4 pCt. CaO).

In demselben Sinne erfolgt die Spaltung mit Ammoniak:

$$COOC_2H_5.CO.CBr_2.COOC_2H_5 + 3NH_3$$
$$= CONH_2.CONH_2 + CHBr_2.CO.NH_2 + 2C_2H_6O$$
Oxamid — Dibromacetamid — (Alkohol).

Wenn man Dibromoxalessigester mit Ammoniak (am besten alkoholischem) übergiesst, so entsteht sofort ein fester weisser Körper, der aus heissem Wasser in kleinen verzweigten Nädelchen krystallisirt. Derselbe zeigt alle Eigenschaften, Reactionen und die Zusammensetzung des Oxamids. Bei dem Verdunsten des Filtrates vom Oxamid krystallisirt Dibromacetamid aus. Das Präparat schmolz nach dem Umkrystallisiren aus A. bei 155—156° und zeigte einen Gehalt an Brom und Stickstoff. Dieser Zerfall des Dibromoxalessigesters stimmt überein mit der von Fittig, Daimler und Keller[1]) beschriebenen Zersetzung des Tetrabromketipinsäureesters:

$$COOC_2H_5.CBr_2.CO.CO.CBr_2COOC_2H_5.$$

Diese ähnlich constituirte Verbindung wird von Ammoniak glatt in Oxamid und Dibromacetamid zerlegt.

Wie sehr durch den Eintritt der zwei Bromatome der Zusammenhalt des Oxalessigestermoleküls gelockert wird, zeigt auch die Ein-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 249, 196.

wirkung des Phenylhydrazins auf den Dibromoxalessigester. Mischt man die beiden Substanzen, so bildet sich unter Erwärmung ein fester Körper, welcher nur in siedendem Eisessig etwas löslich ist. Derselbe schmolz, rasch erhitzt, zwischen 270 und 273°; die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbte sich mit Eisenchlorid intensiv violettroth. Es lag also Oxalsäurediphenylhydrazid $C_6H_5 . N_2H_2 . CO . CO . N_2H_2 . C_6H_5$ vor, wie sich auch bei der Analyse herausstellte. (Gefunden 20.75 pCt.; berechnet 20.74 pCt. Stickstoff.)

Monobromoxalessigester.

Der Monobromoxalessigester ist viel schwieriger darzustellen, da man von ganz reinem Oxalessigester ausgehen und denselben mit genau der berechneten Menge trockenen Broms, am besten in Schwefelkohlenstofflösung, versetzen muss. Die Reinigung des Oxalessigesters kann durch fractionirte Destillation des käuflichen Präparates im Vacuum geschen, ist aber zuverlässiger, wenn man erst die leicht zu reinigende Natriumverbindung darstellt. Besonders im letzteren Falle ist allerdings ein ziemlich beträchtlicher Verlust zu beklagen. Unterlässt man aber diese Reinigung, so erhält man bei der Bromirung ein entweder durch unveränderten Oxalessigester oder durch Dibromoxalessigester verunreinigtes Product.

Ein mit aller Vorsicht dargestelltes Präparat von Monobromoxalessigester stellte eine farblose Flüssigkeit von stechendem, die Schleimhäute stark reizendem Geruch dar. Die Ausbeute war ungefähr der Menge des angewandten reinen Oxalessigesters gleich.

Die Reinigung geschah durch Ausschütteln des Reactionsproductes mit Sodalösung, Verdunstenlassen des Lösungsmittels (Schwefelkohlenstoff oder Aether) im Vacuum über Schwefelsäure und fractionirte Destillation im Vacuum. Der Siedepunkt des reinen Esters lag unter einem Drucke von 8—12 mm zwischen 144 und 147°.

0.2718 g gaben 0.1881 g Bromsilber.

0.2361 g gaben 0.3103 g Kohlensäure und 0.0924 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{11}O_5Br$
C	35.84	35.96 pCt.
H	4.36	4.12 »
Br	29.45	29.96 »

Die alkoholische Lösung des Esters färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid intensiv roth.

Es erschien mir als die interessanteste Aufgabe, diesen Ester durch Ersatz des Broms durch Hydroxyl in die noch unbekannte Säure

$$COOH . CO . CHOH . COOH$$

überzuführen, was aber auf keinerlei Weise gelingen wollte. Offenbar ist die Säure zu unbeständig, um auf diesem Wege dargestellt werden

zu können. Dass sie jedoch wahrscheinlich vorübergehend bei der Einwirkung von Alkali entsteht, zeigt folgender Versuch: Wenn man einige Tropfen des Monobromoxalessigesters mit der doppelten Menge Wasser und einer gleichen Tropfenzahl etwa 30 procentiger Natronlauge versetzt, dann löst sich ein Theil des öligen Esters und die Reaction der Lösung wird neutral oder selbst sauer (beim Erwärmen). Setzt man nun einige Tropfen Fehling'sche Lösung zu, so tritt beim Erwärmen sofort Reduction zu Kupferoxydul ein, was auf die Anwesenheit einer Verbindung mit der reducirenden Gruppe —CO.CHOH— hindeutet. Sobald man soviel Alkali zugesetzt hat, dass aller Ester sich löst und die Reaction alkalisch bleibt, ist die Zersetzung soweit vorgeschritten, dass man keine Reduction der Fehling'schen Lösung mehr wahrnehmen kann. Die Reaction ist zur Erkennung von Monobromoxalessigester neben Oxalessigester oder Dibromoxalessigester geeignet.

Auf Zusatz von Ammoniak scheidet sich auch aus dem Monobromoxalessigester etwas Oxamid ab; das Filtrat davon ist roth gefärbt und zeigt keine Neigung zur Krystallisation beim Verdunsten. Dem Oxamid würde als anderes Spaltungsproduct Monobromacetamid entsprechen; letzteres ist aber bekanntlich viel weniger beständig als Dibromacetamid und konnte wohl aus diesem Grunde nicht nachgewiesen werden. Nur etwas Bromammonium fand sich unter den Reactionsproducten.

---

519. A. Polis: Ueber Zinntetraphenyl.

[Aus dem Laboratorium der chemischen Fachschule, Realschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Zinnverbindungen der aromatischen Reihe wurden 1871 zuerst von Ladenburg[1]) isolirt und studirt, jedoch beschränkte sich diese Untersuchung auf die Darstellung des Zinntriäthylphenyls $Sn(C_2H_5)_3C_6H_5$ und des Zinnäthylphenylchlorids $Sn(C_6H_5(C_2H_3)Cl_2$. Sieben Jahre später nahm Aronheim[2]) das Studium der aromatischen Zinnverbindungen wieder auf; er stellte eine Reihe wohl characterisirter Verbindungen dar, welche sich als Zinndiphenyl- und Zinntriphenylderivate erwiesen. Jedoch gelang es Aronheim nicht, das Zinn ausschliesslich an aromatische Reste zu binden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. **159**, 254.
[2]) Ann. Chem. Pharm. **194**, 145.

Nachdem ich [1]) nun vor einigen Jahren das Silciumtetraphenyl, *m*- und *p*-Siliciumtetratolyl und das Silciumtetrabenzyl isolirt habe, ferner in Gemeinschaft mit Michaelis [2]) das Triphenylbismuthin entdeckte und neuerdings das Bleitetraphenyl [3]) und *p*-Bleitetratolyl [4]) nebst zahlreichen Derivaten darstellte, schien mir zunächst die Erlangung des Zinntetraphenyls besonders wünschenswerth, da sich durch die Entdeckung dieser Verbindung interessante Analogien für die einzelnen Elemente der Kohlenstoffgruppe ergeben konnten.

Zinntetraphenyl, $Sn(C_6H_5)_4$.

Zunächst lag der Gedanke nahe, das Zinntetraphenyl nach der Reaction von Michaelis und Reese, also durch Einwirkung von Natrium auf ein mit wasserfreiem Aether verdünntes Gemisch von Zinntetrachlorid und Chlorbenzol darzustellen. Versuche, welche in dieser Richtung angestellt wurden, führten zu keinem Ergebniss. Auch die Anwendung anderer Verdünnungsmittel wie Ligroïn und Benzol und die Verwendung des diese Reaction beschleunigenden Essigesters ergaben dasselbe negative Resultat [5]). Daher schien mir ein Zurückgreifen auf die Frankland'sche Methode zur Bildung metallorganischer Verbindungen wichtig, da ich mit Hülfe derselben beim Blei und Wismuth so erfolgreich operirt hatte.

Behufs Darstellung des Zinntetraphenyls wurden 500 g Zinnnatriumlegirung (25 pCt. Natrium und 75 pCt. Zinn) mit 600 g Brombenzol unter Zusatz von 25 ccm Essigester in einem mit Rückflusskühler versehenen Kolben ganz allmählich im Oelbade angewärmt. Gegen 70° beginnt bereits die Einwirkung des Brombenzols auf die sehr leicht zu pulvernde Legirung. Um die Reaction ganz zu vollenden, wurde der Kolbeninhalt während 30 Stunden auf Siedetemperatur gehalten, während welcher Zeit derselbe zu einer dickflüssigen braunen Masse umgewandelt ist. Diese wird durch mehrfach wiederholtes Auskochen mit Benzol in Lösung gebracht; die beim Erkalten sich ausscheidende gelbliche Substanz bildet das rohe Zinntetraphenyl. Auf diese Weise ergab sich eine Ausbeute von etwa 100 g Rohproduct. Um die reine Verbindung zu gewinnen, musste das Rohproduct mit Benzol unter Zusatz von Thierkohle längere Zeit am Rückflusskühler erhitzt werden. Diese Entfärbung mit nachfolgendem Umkrystallisiren wurde so lange

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 1542 und XIX, 1012.
[2]) Diese Berichte XX, 54.
[3]) Diese Berichte XX, 716 und 3331.
[4]) Diese Berichte XXI, 3425.
[5]) Es soll nicht unerwähnt bleiben, dass die Einwirkung von Titantetrachlorid auf Chlorbenzol und Natrium auch mehrfach von mir versucht wurde, ohne jedoch zu einem Ergebniss zu führen.

wiederholt, bis die abfliessende Mutterlauge ganz farblos war, was durch 10—12malige Reinigung zu erreichen ist. Das so resultirende weisse Krystallpulver ist aber noch nicht analysenrein, ähnlich, wie die analog constituirten Silicium- und Bleiverbindungen erhält man zu hohe Werthe für Kohlenstoff bei der Analyse desselben. Um die Substanz von diesen noch anhaftenden Verunreinigungen zu befreien, wurde sie in vielem Aether gelöst und das ausgeschiedene weisse Pulver aus Chloroform umkrystallisirt. Diese kleinen farblosen Prismen sind nun das reine Zinntetraphenyl, wie aus der weiter unten folgenden Analyse hervorgeht.

Bei Anwendung einer Zinnnatriumlegirung mit 25 pCt. Natrium entsteht nur Zinntetraphenyl, während bei Benutzung einer an Natrium ärmeren der Verlauf der Reaction ein etwas anderer ist, besonders dann, wenn das Brombenzol noch verdünnt wird. 250 g Zinnnatrium, welches 15 pCt. Natrium enthält, wurde mit 200 g Brombenzol und 120 g Toluol unter Zusatz von 10 ccm Essigester während 30 Stunden erwärmt und das Reactionsproduct, wie oben angegeben, gereinigt. Die aus Benzollösung abgeschiedenen Krystalle stellten kein einheitliches Product dar. Sie wurden daher abermals gelöst und der fractionirten Krystallisation unterworfen.

Die zunächst krystallisirende Portion I bestand fast aus reinem Zinntetraphenyl und zeigte einen Schmelzpunkt von 223—224°; sie betrug etwa $^4/_5$ der Gesammtmenge.

Portion II enthielt auch noch bedeutende Mengen von Zinntetraphenyl und schmolz bei 210—215°.

In Portion III war auch noch Zinntetraphenyl vorhanden, ihr Schmelzpunkt lag bei 201—203°.

Da nur wenig von den beiden letzten Fractionen zu meiner Verfügung war, so musste die Untersuchung der bei dieser Reaction auftretenden Nebenproducte einstweilen unterbleiben.

Die Analyse des Zinntetraphenyls gestaltet sich wie folgt:

	Ber. für $Sn(C_6H_5)_4$	Gefunden
C	67.65	67.33 pCt.
H	4.71	4.84 »
Sn	27.64	27.67 »

0.1927 g Substanz gaben 0.4754 g Kohlensäure und 0.0838 g Wasser.
0.4242 g Substanz gaben 0.1491 g Zinnoxyd.

Das Zinntetraphenyl bildet dünne farblose Prismen; werden dieselben dicker, so verlieren sie ihre Durchsichtigkeit. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 225—226°. Beim Erhitzen tritt Verflüchtigung ohne Zersetzung ein; der Siedepunkt des Körpers liegt oberhalb 420°. Gegen Lösungsmittel verhält sich das Zinntetraphenyl ähnlich wie die betreffenden Silcium- und Bleiverbindungen; es löst sich leicht in siedendem Benzol, Eisessig, Chloroform und

Schwefelkohlenstoff, während in der Kälte nur wenig von diesen Lösungsmitteln aufgenommen wird. In Alkohol und Aether ist der Körper nur sehr schwer löslich, in Petroleumäther unlöslich. An der Luft verbrennt die Verbindung unter Ausscheidung von Zinnoxyd.

Ueber die krystallographische Untersuchung theilt mir Herr Dr. Düsing, welcher dieselbe im Laboratorium des Hern. Prof. Arzruni ausführte, Folgendes mit.

»Farblose, meist lang prismatische Krystalle des tetragonalen Systems. Beobachtet wurden nur (111) und (100). Als Mittel von vier ziemlich stark schwankenden Werthen wurden erhalten $111:010 = 70^{0}3.5'$, woraus sich das Axenverhältniss $a:c = 1:0.3893$ ergiebt. Alle Krystalle sind von gleichem Habitus wie diejenigen von Siliciumtetraphenyl und mit demselben isomorph; denn Siliciumtetraphenyl besitzt das Axenverhältniss $a:c = 1:0.43969$ und die Neigung $111:010 = 68^{0}4.5'$. Auch ist es isomorph mit Bleitetraphenyl, dessen Axenverhältniss $a:c = 1:0.3808$ ist. Die Axenverhältnisse stehen also in der dem periodischen System entsprechenden Reihenfolge und die der beiden Blei- und Zinnverbindungen stehen einander näher als dem der Siliciumverbindungen, was ebenfalls dem periodischen Gesetz entspricht. Spaltbarkeit war bei den Krystallen des Zinntetraphenyls nicht zu bemerken.«

Einwirkung der Halogene auf Zinntetraphenyl.

Fügt man zu einer Auflösung des Zinntetraphenyls in Schwefelkohlenstoff eine Lösung von Brom in demselben Lösungsmittel, so entfärbt sich letztere sofort. Um den Verlauf der Reaction genau festzustellen, wurde zu einer bekannten Menge der Phenylverbindung eine solche Menge von Brom allmählich eingetragen, als der Gleichung

$$Sn(C_6H_5)_4 + 2Br_2 = Sn(C_6H_5)_2Br_2 + 2C_6H_5Br$$

entspricht. Hierauf wurde der Schwefelkohlenstoff abdestillirt und die Destillation dann im Vacuum beendet.

Es gingen zwei Producte über, deren erstes sich als Brombenzol erwies, während die Analyse des höher siedenden Antheils gut stimmende Zahlen für Zinndiphenylbromid ergab und dessen Eigenschaften mit denen, welche Aronheim angiebt, übereinstimmen. Nur möchte ich zur Ergänzung der Eigenschaften des Zinnphenyldibromids hinzufügen, dass dasselbe im Vacuum unzersetzt destillirbar ist und gegen 230° siedete bei einem Druck von 42 mm.

Die Einwirkung des Chlors auf das Zinntetraphenyl verläuft in gleicher Weise, wohingegen Jod nicht auf dasselbe einwirkt, was nach Aronheim's Versuchen allerdings vorauszusehen war.

Aachen, im Oktober 1889.

520. Georg Meyer: Ueber eine Verbindung der Borsäure mit Phosphorsäure.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wenn man Lösungen von Borsäure mit Phosphorsäure eindampft und den Rückstand glüht, so erhält man eine Masse, die zerrieben und mit warmem Wasser behandelt ein weisses Pulver ungelöst lässt. Dasselbe ist, falls nicht sehr stark geglüht wurde, sehr schwer auf das Filter zu bringen resp. auszuwaschen.

Die Substanz ist geschmacklos, unschmelzbar, in der Flamme (unter Zersetzung?) flüchtig.

Die Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für PO_4B
P_2O_5	67.18	66.60	66.98 pCt.
B_2O_3	—	33.38	33.02 »
			100.00

Die phosphorsaure Borsäure, in welcher die Borsäure die Rolle einer Base spielt, ist chemisch sehr indifferent. Zwar rötheten meine Präparate feuchtes Lakmuspapier, jedoch kann man mit Wasser kochen, ohne dass die Substanz sich zusehends löst, selbst kochende Alkalien greifen nur sehr langsam an. Mit schmelzenden Alkalien und deren Carbonaten tritt augenblicklich Zersetzung ein, auch beim andauernden Glühen mit Chlornatrium entsteht eine in Wasser lösliche Schmelze. Es ist mir bislang nicht gelungen, borophosphorsaure Salze darzustellen; dieselben scheinen, wenn sie existiren, sich mit Wasser leicht zu zersetzen.

Aachen, den 6. November 1889.

521. W. Suida: Bemerkung zu der Arbeit von Leo Sempotowski über isomere Derivate des Aethylbenzols.

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem soeben erschienenen dreizehnten Hefte dieser Berichte befindet sich eine Arbeit von Hrn. Sempotowski über isomere Derivate des Aethylbenzols [1]), in welcher unter Anderem auch ein *o*-Aethylphenol und dessen Sulfosäure beschrieben ist. Dem Herrn Verfasser scheint entgangen zu sein, dass das *o*-Aethylphenol und dessen Sulfo-

[1]) Diese Berichte XXII, 2662.

säure auf gleiche Weise, nämlich durch Diazotirung von *o*-Amidoäthylbenzol und Zersetzung des entstandenen Diazoderivates mit Wasser, schon vor vielen Jahren von mir und Hrn. Dr. Plohn [1]) dargestellt und ausführlich beschrieben worden ist. Beilstein und Kuhlberg [2]) erhielten dasselbe *o*-Aethylphenol noch früher durch Verschmelzen der *p*-Aethylbenzolsulfosäure mit Kali und Ciamician [3]) wies dasselbe unter den Producten der Destillation des Ammoniakgummiharzes über Zinkstaub nach.

Wien, 5. November 1889.

---

522. William Orren Emery: Beiträge zur Kenntniss der Tricarballylsäure.

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

(Eingegangen am 9. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Ueber Versuche zur Darstellung des Chlorids, Amids und Anilids der Tricarballylsäure finden sich keine Angaben in der Literatur vor; es wurde daher unternommen, genannte Verbindungen zu bereiten, um unsere Kenntnisse über diese Säure etwas zu erweitern. Obgleich die Untersuchung noch keineswegs abgeschlossen ist, so möchte ich doch über die bis jetzt gewonnenen Resultate vorläufigen Bericht erstatten.

Die zur Darstellung der Tricarballylsäure nöthige Menge Aconitsäure wurde zum Theil aus Acetylcitronensäureester nach Anschütz und Klingemann [4]), zum Theil direct aus der Citronensäure mittelst Schwefelsäure nach Hentschel [5]) gewonnen. Zur Reduction der Aconitsäure hat sich folgendes Verfahren als zweckmässig gezeigt: Aconitsäure wird in Portionen von 30 g in 100 ccm Wasser gelöst, sodann allmählich bis zur alkalischen Reaction mit 2 procentigem Natriumamalgam versetzt. Hierauf giebt man einen grossen Ueberschuss (150 g) von Natriumamalgam auf einmal hinzu und erwärmt

---

[1]) LXXXI. Band d. Sitzb. d. K. Acad. der Wissensch. II. Abth. Febr.-Heft. Jahrg. 1880; und diese Berichte XIII, 1871*b*.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 156, 211.

[3]) Diese Berichte XII, 1658.

[4]) Diese Berichte XVIII, 1953.

[5]) Journ. für prakt. Chem. 35, 205.

drei Tage lang auf dem Wasserbade, während welcher Zeit noch 150 g Amalgam in kleinen Mengen eingetragen werden. Sobald die Masse anfängt dickflüssig zu werden, giebt man etwas Wasser hinzu. Nachdem die Wasserstoffentwickelung nachgelassen hat, wird die dicke alkalische Flüssigkeit vom Quecksilber getrennt, mit concentrirter Salzsäure im Ueberschuss versetzt und auf dem Sandbade zur Trockne eingedampft. Der weisse Rückstand wird fein gepulvert und mehrmals mit Aether ausgezogen. Beim Abdestilliren des Aethers erhält man die Tricarballylsäure als weisse harte Kryställchen vom Schmelzpunkt 155—157°, also hinlänglich rein für die weitere Verarbeitung.

Tricarballylchlorid, $C_6H_5Cl_3O_3$.

Wird Tricarballylsäure (1 Mol.) mit Phosphorpentachlorid (etwas mehr als 3 Mol.) nach und nach vermischt, so erwärmt sich die Masse und es findet unter allmähliger Verflüssigung der beiden Reagentien eine lebhafte Salzsäureentwickelung statt. Nachdem alles Phosphorpentachlorid eingetragen, wurde die gebildete hellgelbe Flüssigkeit mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Alsdann wurde das Reactionsproduct der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Als alles Phosphoroxychlorid überdestillirt war, stieg das Thermometer rasch, bis unter 14 mm Druck constant bei 140° ein schwach gelb gefärbtes Oel überging. Eine Chlorbestimmung dieses Oels nach Carius ergab folgende Zahlen:

0.1024 g Substanz lieferten 0.1866 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_5Cl_3O_3$		Gefunden
Cl	46.00	45.08 pCt.

Dieses Product abermals destillirt und analysirt ergab folgendes:

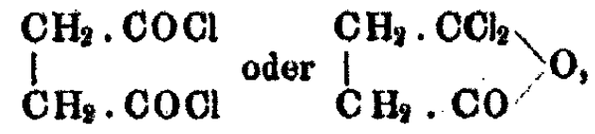
1. 0.2038 g Substanz mit Bleichromat verbrannt lieferten 0.2351 g Kohlensäure und 0.0418 g Wasser.

2. 0.1063 g Substanz gaben nach Carius 0.1910 g Chlorsilber.

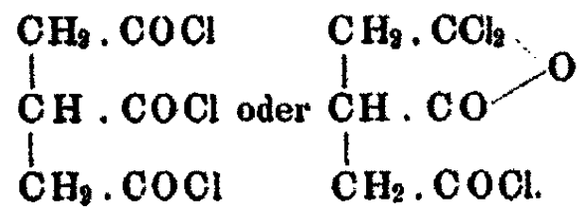
Ber. für $C_6H_5Cl_3O_3$		Gefunden I.	II.	
C	31.10	31.46	—	pCt.
H	2.16	2.28	—	»
Cl	46.00	—	44.45	»
O	20.73	—	—	»

Diese Zahlen scheinen darauf hinzudeuten, dass das Tricarballylchlorid sich nicht ganz ohne Zersetzung destilliren lässt, indem vielleicht geringe Mengen Salzsäure abgespalten werden. Das Chlorid bildet eine dicke Flüssigkeit und riecht wie die meisten Säurechloride stark nach Salzsäure. Beim Aufbewahren nimmt es allmählich eine rothe Farbe an.

Was nun die Constitution des Tricarballylchlorids betrifft, so kann man ähnlich dem Succinylchlorid:



zwei Formeln in Betracht ziehen:



Versuche zur Lösung dieser Frage sind im Gange. Mit Benzol und Aluminiumchlorid entsteht unter Anderem ein ketonartiges, schön krystallisirendes Product, auch mit Quecksilberdiphenyl scheint sich ein ähnlicher Körper zu bilden.

Tricarballylanilid, $C_3H_5(CONHC_6H_5)_3$.

Behandelt man das Tricarballylchlorid (1 Mol.) in Benzollösung mit Anilin (6 Mol.), so entsteht ein gelber Niederschlag, welcher abfiltrirt, mit Alkohol und Aether gewaschen und auf Thon getrocknet, rein weiss erhalten wurde. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist das Anilid so gut wie unlöslich. Aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisirt erhält man das Tricarballylanilid in Form von haarfeinen, weissen Nädelchen vom Schmelzpunkt 252°.

I. 0.1535 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0.4039 g Kohlensäure und 0.0849 g Wasser.

II. 0.1543 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, lieferten 0.4055 g Kohlensäure und 0.0842 g Wasser.

III. 0.1500 g Substanz gaben 14.7 ccm Stickstoff bei 13.5° und 747 mm Druck.

	Ber. für $C_{24}H_{23}N_3O_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	71.82	71.76	71.67	—	pCt.
H	5.73	6.14	6.06	—	»
N	10.47	—	—	10.82	»
O	11.97	—	—	—	»

Tricarballylsäuretrimethylester, $C_3H_5(CO_2CH_3)_3$.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Amids habe ich mich des bis jetzt unbekannten Trimethylesters bedient, den ich durch Einleiten von Salzsäure in eine bis auf 0° gehaltene Lösung von Tricarballylsäure (1 Theil) in reinem Methylalkohol (2 Theile) erhalten habe. Nach 24 stündigem Stehen wurden der überschüssige Alkohol und die Salzsäure im Vacuum abdestillirt und der Rückstand noch einmal in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure gesättigt. Nach

24 stündigem Stehen wurde unter stark vermindertem Druck fractionirt. Ein einmaliges Destilliren genügt, um den Ester analysenrein zu erhalten.

I. 0.2022 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0.3676 g Kohlensäure und 0.1216 g Wasser.

II. 0.2015 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0.3650 g Kohlensäure und 0.1202 g Wasser.

	Ber. für $C_9H_{14}O_6$	Gefunden I.	II.	
C	49.54	49.58	49.40	pCt.
H	6.42	6.68	6.62	»
O	44.04	—	—	»

Der Tricarballylsäuretrimethylester bildet eine farblose Flüssigkeit und siedet unter einem Druck von 13 mm bei 150° (Temperatur des Bades 166°). Das specifische Gewicht betrug:

$$d\,\frac{20}{4} = 1.18221.$$

Die Ausbeute an Ester war im günstigsten Falle 90 pCt. der Theorie.

Tricarballylamid, $C_3H_5(CONH_2)_3$.

Am bequemsten erhält man das Amid beim Uebergiessen von Tricarballylsäuretrimethylester mit dem doppelten Volumen von bei 0° gesättigtem wässerigem Ammoniak. Der Ester löst sich allmählich, rascher beim Schütteln, in dem Ammoniak auf, und nach 24 Stunden ist die Reaction zu Ende. Bisweilen erstarrt der ganze Kolbeninhalt zu einem Brei von haarfeinen Nadeln. Am besten lässt man das Reactionsproduct einige Stunden in offenen Schalen stehen, dann wird die Mutterlauge von den Krystallen abgesaugt, welch letztere zum Zweck der Analyse einmal aus Wasser umkrystallisirt wurden.

I. 0.1520 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0.2306 g Kohlensäure und 0.0919 g Wasser.

II. 0.1505 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt, ergaben 0.2294 g Kohlensäure und 0.0918 g Wasser.

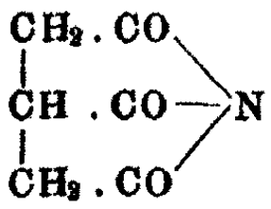
III. 0.1520 g Substanz gaben 32 ccm Stickstoff bei 13° und 748 mm Druck.

	Ber. für $C_6H_{11}N_3O_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	41.62	41.38	41.56	—	pCt.
H	6.36	6.72	6.77	—	»
N	24.28	—	—	24.47	»
O	27.74	—	—	—	»

Das Tricarballylamid bildet durchsichtige, oft zolllange Prismen, ist in Wasser leicht löslich, so gut wie unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. und schmilzt unter Zersetzung bei 205—207° zu einer schwarzen Flüssigkeit.

Beim weiteren Verdunsten der Mutterlauge lassen sich noch kleine Mengen Amid gewinnen. Auf Aminsäuren, welche höchst wahrscheinlich auch entstehen, ist bis jetzt nicht geprüft worden.

Es wird interessant sein, das Verhalten des Amids beim Erhitzen für sich, sowie mit Schwefelsäure zu studiren, denn die Gewinnung eines Tricarballylamidimids und vielleicht auch eines Nitrils von der Constitution:



entweder aus dem Triamid oder aus den noch unbekannten Aminsäuren dürfte ein gewisses theoretisches Interesse beanspruchen.

Bonn, den 7. November 1889.

---

523. Arnold Reissert und W. Kayser: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Oxysäuren und deren Ester.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLVIII.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Reissert.)

Am Schluss einer am 10. August dieses Jahres publicirten Abhandlung hat der Eine von uns [1]) (R.) erwähnt, dass wir mit dem Studium der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxysäuren beschäftigt seien. Eine im letzten Heft dieser Berichte erschienene Mittheilung der HHrn. E. Fischer und Passmore [2]), welche über einen ähnlichen Gegenstand handelt, veranlasst uns, unsere bisherigen Resultate, sowie die Richtung, in der wir weiter zu arbeiten beabsichtigen, schon jetzt darzulegen, um etwaigen Collisionen unseres Arbeitsgebietes mit dem der genannten Forscher vorzubeugen.

Den Ausgangspunkt unserer Versuche bildete eine vor mehreren Jahren veröffentlichte Mittheilung des Einen von uns: Ueber die Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Cyanhydrine von Benzaldehyd, Acetaldehyd und Aceton [3]).

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2298.
[2]) Diese Berichte XXII, 2728.
[3]) Diese Berichte XVII, 1451.

Die in der citirten Abhandlung beschriebenen α-Phenylhydrazidosäuren schienen uns einiges Interesse zu bieten, weil sie mehr oder weniger die Neigung zeigen, unter Wasserabspaltung in innere Anhydride überzugehen, welche einen aus 2 Kohlenstoff- und 2 Stickstoffatomen gebildeten ringförmigen Complex enthalten. Eine solche Anhydridbildung findet z. B. bei der α-Phenylhydrazidoisobuttersäure schon spontan statt, wenn man diese Säure aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen sucht. Das entstehende Product hat, wie l. c. näher nachgewiesen, die folgende Constitution:

$$(CH_3)_2 : C{-}CO \quad \text{resp.} \quad (CH_3)_2 : C{-}COH$$
$$\qquad\quad | \quad | \qquad\qquad\quad | \quad \| \qquad .$$
$$C_6H_5 . N{-}NH \qquad\qquad C_6H_5 . N{-}N$$

Wir haben uns nun zunächst mit der bereits bekannten α-Phenylhydrazidopropionsäure beschäftigt, um zu untersuchen, ob auch diese Säure die Fähigkeit einer derartigen inneren Anhydridbildung besitzt.

α-Phenylhydrazidopropionsäureäther aus Phenylhydrazin und Milchsäureäther.

Da die früher [1]) beschriebene Gewinnungsmethode der in Rede stehenden Säure keine ganz einfache ist, so glaubten wir auf einem anderen Wege schneller zum Ziele zu gelangen.

Die verhältnissmässig leichte Ersetzbarkeit der Hydroxylgruppe in den von Aldehyden und Ketonen abgeleiteten Cyanhydrinen durch den einwerthigen Hydrazinrest $N_2H_2C_6H_5$, deren Ursache offenbar in der elektronegativen Natur der Cyangruppe zu suchen ist, legte den Gedanken nahe, auch die diesen Cyanhydrinen ähnlich constituirten Ester von α-Oxysäuren auf ihre Reactionsfähigkeit gegen Phenylhydrazin zu untersuchen. Eine Nebeneinanderstellung der allgemeinen Formeln der besprochenen Körper wird diesen Gedanken deutlicher zur Anschauung bringen:

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ CN \end{matrix} \qquad\qquad \begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix}\!\!>\!C\!<\!\!\begin{matrix} OH \\ COOC_2H_5 \end{matrix} .$$

Cyanhydrine — α-Oxysäureester

Um zu dem Aether der α-Phenylhydrazidopropionsäure zu gelangen, haben wir gleiche Moleküle Phenylhydrazin und Milchsäureäthyläther über freiem Feuer am Rückflusskühler mehrere Stunden miteinander erhitzt. Ein beträchtlicher Theil der Reagentien blieb dabei unverändert und konnte auch weder durch längeres Erhitzen, noch durch Steigerung der Temperatur bis auf 180° in Reaction gebracht werden. Da sich das entstandene Product nur sehr schwer von dem unveränderten Milchsäureäther trennen liess, so wurde die

[1]) l. c.

gesammte Flüssigkeit einige Stunden mit Kalilauge gekocht. Aus der erkalteten und durch Ausschütteln mit Aether vom Phenylhydrazin getrennten Flüssigkeit schied sich beim Versetzen mit Salzsäure eine gelbe Krystallmasse ab, welche nach dem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol den Schmp. 187° und alle Eigenschaften der α-Phenylhydrazidopropionsäure zeigte.

Analyse:

		Theorie	Versuch
C_9	108	60.00	59.67 pCt.
H_{12}	12	6.67	6.29 »
N_2	28	15.56	— »
O_2	32	17.77	— »
	180	100.00	

Die beschriebene Reaction führt also in der That zur Entstehung der gesuchten Säure, doch sind die Ausbeuten, wie schon angedeutet wurde, zu gering, um diese Methode zur Gewinnung grösserer Mengen des Productes geeignet erscheinen zu lassen.

Wir schlugen daher einen anderen Weg zur Darstellung der gesuchten anhydridartigen Körper ein. Einen solchen glaubten wir in der Einwirkung des Phenylhydrazins auf α-Oxysäuren und Behandeln der zu erwartenden Phenylhydrazide mit wasserentziehenden Mitteln zu finden. Die Reaction sollte also in den folgenden 2 Phasen verlaufen:

I. $$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CO_2H\end{matrix} + N_2H_3C_6H_5 = \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CON_2H_2C_6H_5\end{matrix} + H_2O.$$

II. $$\begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}OH\\CON_2H_2C_6H_5\end{matrix} - H_2O = \begin{matrix}R_1\\R_2\end{matrix}\!>\!C\!<\!\begin{matrix}\multicolumn{2}{c}{\rule{0.6em}{0.4pt}}\\CON_2HC_6H_5\end{matrix}.$$

Unsere Erwartung in der angedeuteten Richtung hat sich zwar nicht erfüllt, doch sind wir zu einigen bemerkenswerthen Resultaten gelangt, welche wir in Folgendem mittheilen.

α-Oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und α-Oxyisobuttersäure werden im Luftbade bei 150—160° so lange erhitzt, bis die geschmolzene Masse aufgehört hat, zu schäumen. Während der Reaction entweichen Wasserdämpfe. Beim Erkalten der Schmelze erhält man das Reactionsproduct in braunrothen Krystallen, welche nach dem Waschen mit Aether rein weiss werden und aus Wasser umkrystallisirt flache breite Nadeln vom Schmelzpunkt 151—152° bilden.

Die Analyse zeigt, dass dem Körper die Formel $C_{10}H_{14}N_2O_2$ zukommt, dass er sich mithin aus den Componenten unter Austritt eines Moleküls Wasser gebildet hat.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	
C_{10}	120	61.86	61.87	61.55	—	pCt.
H_{14}	14	7.22	7.58	7.33	—	»
N_2	28	14.43	—	—	14.43	»
O_2	32	16.49	—	—	—	»
	194	100.00.				

Der Körper löst sich ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Aether und ist fast unlöslich in Ligroïn und kaltem Wasser. In Säuren und Alkalien löst er sich in der Hitze und fällt beim Erkalten der Lösung unverändert wieder aus. Löst man die Verbindung in concentrirter Schwefelsäure und fügt einen Tropfen Eisenchlorid hinzu, so entsteht eine violettrothe Färbung, eine Reaction, welche als charakteristisch für die Phenylhydrazide von Carbonsäuren angesehen wird.

Trotz der letztgenannten Reaction, welche übrigens nicht auf die Phenylhydrazide beschränkt zu sein scheint[1]), ist die beschriebene Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach nicht als ein normales Hydrazid anzusehen. Alle bisher dargestellten, in diese Körperklasse gehörigen Verbindungen zeigen die Eigenschaft durch Alkalien, ja sogar schon durch Barytwasser leicht in ihre Componenten gespalten zu werden, die in Rede stehende Verbindung dagegen erleidet diese Spaltung selbst nicht bei mehrstündigem Kochen mit stärkster Kalilauge. Beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr wird sie verändert, doch konnten keine fassbaren Producte ausser Phenol erhalten werden. Phenylhydrazin oder Oxyisobuttersäure bildet sich auch hierbei nicht.

Löst man das α-Oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid in viel verdünnter Schwefelsäure und fügt eine Lösung von Kaliumnitrit hinzu, so fällt ein Niederschlag aus, welcher in Wasser sehr schwer löslich ist, sich dagegen leicht in wässerigen Alkalien und Säuren auflöst. Durch wiederholtes Lösen in Alkalilauge und genaues Neutralisiren mit Schwefelsäure gelingt es leicht, die Verbindung rein zu erhalten. Dieselbe schmilzt ungenau bei 96—98° und ist äusserst leicht zersetzlich. Die Analyse zeigte, dass bei dieser Reaction eine Nitrosogruppe an die Stelle eines Wasserstoffatoms der Stammsubstanz getreten ist, wir bezeichnen daher das Product als **Nitroso-α-oxyisobuttersäurepseudophenylhydrazid.**

	Theorie		Versuch I.	II.	
C_{10}	120	53.81	53.63	—	pCt.
H_{13}	13	5.83	6.25	—	»
N_3	42	18.83	—	18.58	»
O_3	48	21.53	—	—	»
	223	100.00.			

[1]) Vergl. W. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 246, 320.

Eine Aufklärung über die Constitution des Condensationsproductes aus Phenylhydrazin und α-Oxyisobuttersäure ist durch die bisher ausgeführten Versuche nicht erreicht worden, doch lässt sich aus der Bildung eines Nitrosoproducts sowie aus der ausserordentlichen Resistenzfähigkeit des Körpers gegen reducirende Agentien mit Sicherheit der Schluss ziehen, dass hier kein Azokörper vorliegt.

Eine Reihe von Versuchen zur weiteren Wasserabspaltung aus der in Rede stehenden Verbindung führte zu keinem Resultate. Concentrirte Schwefelsäure, Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid lieferten keine fassbaren Producte, während Essigsäureanhydrid selbst bei höheren Temperaturen den Körper unverändert liess, was um so mehr auffallen muss, da derselbe zur Bildung eines Nitrosoproducts sich befähigt zeigte.

Mandelsäurepseudophenylhydrazid.

Die Reaction zwischen Phenylhydrazin und Mandelsäure verläuft *ganz analog der oben beschriebenen Einwirkung des Phenylhydrazins* auf α-Oxyisobuttersäure. Das Product bildet aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt weiche, weisse, lange Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Formel $C_{14}H_{14}N_2O_2$ übereinstimmen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	
C_{14}	168	69.42	69.40	—	pCt.
H_{14}	14	5.79	6.08	—	»
N_2	28	11.57	—	11.54	»
O_2	32	13.22	—	—	»
	242	100.00.			

Die Verbindung zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die oben beschriebene, nur ist sie in Wasser selbst beim Kochen fast unlöslich. Sie giebt die Farbenreaction der Phenylhydrazide. Eine Spaltung in die Componenten wurde auch hier durch Kochen mit Kalilauge nicht bewirkt, sondern es krystallisirte die unveränderte Substanz aus.

Anders als in den beschriebenen Versuchen verlief die Einwirkung des Phenylhydrazins auf die Milchsäure, indem hier die Bildung eines Körpers von der Formel des Milchsäurephenylhydrazids nicht eintrat. Die Schmelze bestand selbst nach längerem Erhitzen nur aus milchsaurem Phenylhydrazin.

Wir beabsichtigen die beschriebenen Verbindungen noch näher zu untersuchen, um womöglich ihre Constitution aufzuklären, gleichzeitig haben wir die α-Phenylhydrazidopropionsäure nach der von dem Einen von uns angegebenen Methode in grösserer Menge dargestellt, um deren Fähigkeit, ein inneres Anhydrid zu bilden, durch erneute Versuche zu prüfen.

---

524. Eduard Buchner: Acetylendicarbonsäureäther und Phenylhydrazin.

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

(Eingegangen am 11. November.)

Acetylendicarbonsäureäther verbindet sich mit Phenylhydrazin unter beträchtlicher Wärmeentwicklung nach der Gleichung:

$$C_6H_6O_4 + C_6H_8N_2 = C_{12}H_{14}N_2O_4$$

Acetylendicarbonsäuremethyläther — Phenylhydrazin.

Das gut krystallisirende Additionsproduct ist, wie die Untersuchung ergeben hat, nichts anderes, als das Phenylhydrazon des Oxalessigäthers, so dass die Reaction in folgender Weise formulirt werden kann:

$$\begin{matrix} COOCH_3.C \\ \| \\ COOCH_3.C \end{matrix} + \begin{matrix} N.NH.C_6H_5 \\ \| \\ H_2 \end{matrix} = \begin{matrix} COOCH_3.C{=}N.NH.C_6H_5 \\ | \\ COOCH_3.C{=}H_2 \end{matrix}$$

Oxalessigätherphenylhydrazon.

Der Vorgang lässt sich vollkommen der Ueberführung von Acetylen in Aldehyd[1]), von Phenylpropiolsäureäther in Benzoylessigäther[2]) u. s. w. an die Seite stellen. Werden hier die Elemente des Wassers (wenn auch nicht unmittelbar, sondern mit Hülfe von Zwischengliedern) an die beiden dreifach gebundenen Kohlenstoffatome angelagert, so im vorliegenden Falle Phenylhydrazin.

In der That gelingt es auch Acetylendicarbonsäureäther in Oxalessigäther überzuführen. Hierzu wird die Lösung des Aethers in concentrirter Schwefelsäure einige Minuten auf dem Wasserbade erwärmt

---

[1]) Berthelot, Compt. rend. L, 805; Lagermarck und Eltekoff, diese Berichte X, 637; Kutscheroff, diese Berichte XVII, 28.

[2]) v. Baeyer, diese Berichte XVI, 2128.

(bei gewöhnlicher Temperatur ist auch nach 24 Stunden keine Einwirkung zu bemerken), wobei allerdings eine geringe Gasentwicklung eintritt. Das Product, durch Giessen auf Eis, Aufnehmen in Aether und Waschen mit Wasser isolirt, riecht noch nach unverändertem Acetylendicarbonsäureäther, giebt aber in alkoholischer Lösung mit Eisenchlorid die charakteristische Rothfärbung und in wässrig-alkoholischer Lösung mit Kupferacetat einen hellgrünen Niederschlag, das Kupfersalz; ein Theil des Acetylendicarbonsäureäthers ist also ohne Zweifel in Oxalessigäther übergegangen.

Zur Darstellung des Oxalessigätherphenylhydrazons aus Acetylendicarbonäther eignet sich folgende Methode: 3 g Acetylendicarbonsäuremethyläther werden in dem vierfachen Gewicht reinen Aethers gelöst und unter Abkühlung nach und nach 2.3 g Phenylhydrazin (1 Molekül auf 1 Molekül) zugefügt. Die Selbsterwärmung ist anfangs so stark, dass der Aether zu sieden beginnt. Nach einiger Zeit verjagt man den grössten Theil des Lösungsmittels; beim Absaugen hinterbleiben direct 4.5 g nur schwach gelb gefärbte Krystalle (85 pCt. der Theorie); auch aus der ätherischen Mutterlauge lassen sich noch geringe Mengen isoliren. Die Substanz wird für die Analyse nochmals in kochendem Methylalkohol gelöst und daraus durch Wasser gefällt.

Ber. für $C_{19}H_{14}N_2O_4$		Gefunden
C	57.61	57.54 pCt.
H	5.60	5.57 »
N	11.20	11.23 »

Eine Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Eisessiglösung bestätigte die Formel $C_{19}H_{14}N_2O_4$.

In 100 Theilen Eisessig gelöst	Gefrierpunktserniedrigung	Moleculargewicht: Gefunden	Moleculargewicht: Berechnet für $C_{12}H_{14}N_2O_4$
0.5858	0.09	254	—
1.342	0.20	262	250
1.885	0.288	255	—

Der Körper, Oxalessigdimethylätherphenylhydrazon, wie bewiesen werden wird, schmilzt bei 118°[1]). Sehr leicht löslich in kochendem Methylalkohol und daraus durch Wasser in Oeltröpfchen fällbar, die sich aber bald in fast farblose, schimmernde Blättchen verwandeln. Nicht sehr leicht löslich in Aether.

[1]) Schmelzpunkt des entsprechenden Diäthyläthers: 76—78°. W. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 246, 320.

Reducirt Fehling's Lösung selbst beim Erwärmen nicht und ebenso wenig nach Kochen mit Salzsäure; spaltet also kein Phenylhydrazin ab, wie die Säurehydrazide [1]). Die röthlich gelbe Lösung der Verbindung in concentrirter Schwefelsäure wird durch Eisenchlorid oder Bichromat intensiv violettroth gefärbt, eine Reaction, welche den Säurephenylhydraziden [2]), aber auch dem Oxalessigdiäthylätherphenylhydrazon [3]) eigenthümlich ist.

Entscheidung für die Constitution des Körpers bringt sein Verhalten beim Verseifen. Kochen mit Natronlauge oder mit verdünnten Säuren führt zum nämlichen Product, einer farblosen, in kaltem Wasser sehr schwer löslichen Säure, die bei 110° getrocknet wurde.

Ber. für $C_{10}H_8N_2O_3$		Gefunden
C	58.82	58.94 pCt.
H	3.92	4.19 »
N	13.73	13.68 »

Die Verbindung ist also aus dem Additionsproduct durch Verseifung und Austritt von Wasser entstanden.

$$C_{12}H_{14}N_2O_4 + 2H_2O = C_{10}H_{10}N_2O_4 + 2CH_3OH$$

$$C_{10}H_{10}N_2O_4 = C_{10}H_8N_2O_3 + H_2O.$$

Doch darf dieselbe nicht als einfaches Anhydrid einer Dicarbonsäure aufgefasst werden, was abgesehen von der Entstehungsweise auch aus der stark sauren Reaction der Lösung in Alkohol oder Aether hervorgeht. Offenbar bleibt eine Carboxylgruppe bei der Wasserabspaltung intact.

Genau dieses Verhalten zeigen nun die Phenylhydrazone von β-Ketonsäuren, indem sie unter Wasseraustritt in Pyrazolonderivate übergehen. Bei zweibasischen Ketonsäuren betheiligt sich nur die eine Carboxylgruppe an dieser Reaction. Speciell geht Oxalessigdiäthylätherphenylhydrazon beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure, $C_{10}H_8N_2O_3$, über [4]), eine Säure, mit welcher die beschriebene nicht nur gleiche empirische Zusammensetzung, sondern auch alle Eigenschaften gemein hat.

Die durch Verseifen des Additionsproductes erhaltene Säure, $C_{10}H_8N_2O_3$, zersetzt sich beim Erhitzen unter Gelbfärbung bei 240—250° und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 263°; sie ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich und krystallisirt aus heissem in farblosen Nadeln.

---

[1]) E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 190, 130; Just, diese Berichte XIX, 1202.

[2]) Bülow, Ann. Chem. Pharm. 236, 195.

[3]) W. Wislicenus, Ann. Chem. Pharm. 246, 320.

[4]) W. Wislicenus, a. a. O.

Die Salze mit den Schwermetallen, erhalten aus dem von überschüssiger Base im Vacuum über Schwefelsäure befreiten Ammonsalz, entsprechen der Formel $C_{10}H_6N_2O_3Me_{12}$, wie es bei einer Pyrazolonmonocarbonsäure zu erwarten ist. Das farblose, sehr beständige Silbersalz fällt in der Kälte flockig, in der Wärme aber in guter Form aus.

	Berechnet für $C_{10}H_7N_2O_3Ag$	Berechnet für $C_{10}H_6N_2O_3Ag_2$	Gefunden
Ag	34.73	51.67	51.46 pCt.

Kupfersulfat giebt einen braunen, sehr voluminösen Niederschlag. (Anders wirkt Kupferacetat, welches zunächst nur eine braune bis grünliche Färbung verursacht; nach einiger Zeit scheidet sich ein Körper in gelbbraunen, glitzernden Nadeln aus, welcher noch nicht näher untersucht wurde).

In rauchender Salpetersäure löst sich die Verbindung $C_{10}H_8N_2O_3$ mit rother Farbe. Mit salpetriger Säure behandelt giebt sie ein scharlachrothes Product. Wird endlich die wässerige kochende Lösung mit Eisenchlorid versetzt, so scheidet sich ein schwarzblauer, in Chloroform unlöslicher Farbstoff aus.

Ganz dieselben Eigenschaften, dieselben Farbreactionen kommen der Säure von W. Wislicenus zu.

Es besteht somit kein Zweifel, die vorliegende Säure ist 1-Phenyl-5-pyrazolon-3-monocarbonsäure und daraus folgt die Identität des Additionsproductes von Acetylendicarbonsäureäther und Phenylhydrazin mit Oxalessigdimethylätherphenylhydrazon.

Hydrazinhydrat reagirt mit Acetylendicarbonäther unter Verpuffung [1]); Anilin führt unter Wärmeentwicklung zu einem krystallisirten Product.

Ich beabsichtige noch, die Einwirkung einiger anderer Körper, z. B. von Natriummalonäther auf Acetylendicarbonsäureäther zu untersuchen.

---

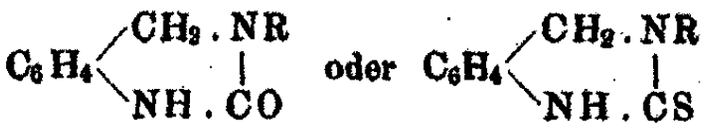
[1]) Gütige Privatmittheilung von Dr. Th. Curtius.

525. H. G. Söderbaum und O. Widman: Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols.

[Zweite Mittheilung.]

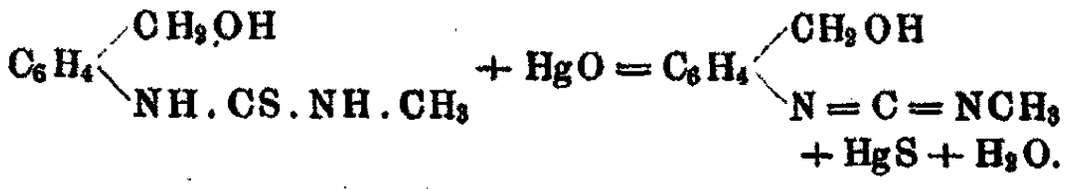
(Eingegangen am 13. November.)

In unserer vorigen Mittheilung [1]) haben wir gezeigt, dass sich die Harnstoff- und Thioharnstoffderivate des *o*-Amidobenzylalkohols durch Kochen mit Salzsäure leicht in Phenmiazine von der Zusammensetzung:



überführen lassen. Wir haben nun einige neue Verbindungen auf diese Weise dargestellt.

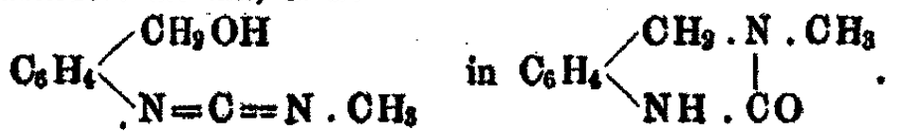
Da indessen die Senföle leichter zugänglich sind als die Isocyanate und somit die Thioharnstoffe leichter darstellbar als die Harnstoffe, so lässt sich die Methode in mehr Fällen für die Darstellung der schwefelhaltigen Derivate als für die der sauerstoffhaltigen anwenden. Die nächste Aufgabe war deshalb, die schwefelhaltigen Phenmiazine in sauerstoffhaltige überzuführen. Kocht man nun für diesen Zweck jene mit Quecksilberoxyd und Wasser oder Alkohol, so tritt indessen keine Einwirkung ein und auch andere Versuche in derselben Richtung sind erfolglos ausgefallen. Beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat wird freilich Schwefelsilber besonders bei der Gegenwart von Alkali gebildet. Das Product krystallisirt aber nicht und ist wohl daher kaum ein einheitlicher Körper. Geht man dagegen von Thioharnstoffen aus und erwärmt sie in alkoholischer Lösung mit Quecksilberoxyd, so wird sofort Schwefelquecksilber gebildet und nach Filtriren und Concentriren der Lösung erhält man unmittelbar ein fast reines, krystallisirtes Product. Nun weiss man, dass Carbodiimidderivate im Allgemeinen auf diese Weise gebildet werden, und dieses Product sollte also auch ein solches Derivat sein, z. B. nach folgender Gleichung entstanden:



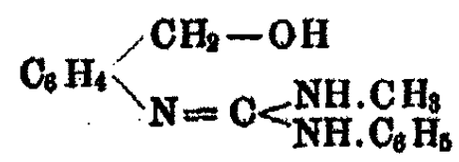
Dies ist jedoch nicht der Fall. Der Körper ist eine Base, welche ganz dieselben Eigenschaften besitzt, wie die Phendihydroacimiazine, welche wir beim Kochen der Harnstoffderivate mit Salzsäure erhalten haben. Die Identität mit diesen haben wir auch dadurch beweisen

[1]) Diese Berichte XXII, 1665.

können, dass wir nach den beiden Methoden das Benzophenyldihydroacimiazin dargestellt und beim Vergleichen die beiden Präparate vollständig gleich gefunden haben. Die Carbodiimidderivate, welche wohl auch hier in erster Hand gebildet werden, lagern sich somit spontan in Phenmiazinderivate um, z. B.



Um wo möglich die momentane Entstehung dieses Imids experimentell nachzuweisen, haben wir den Oxytolylmethylthioharnstoff mit einem Molekül Anilin vermischt und die alkoholische Lösung der Mischung mit Quecksilberoxyd gekocht. Hierbei war zu erwarten, dass ein Oxytolylmethylphenylguanidin:



entstehen würde, wenn das fragliche Zwischenproduct überhaupt gebildet wird. Bekanntlich verbinden sich nämlich die Carbodiimide lebhaft mit Anilin zu Guanidinderivaten. So geht z. B. der Diphenylthioharnstoff beim Erwärmen in alkoholischer Lösung mit Bleioxyd in α-Triphenylguanidin über [1]). Nun konnten wir aber kein Guanidinderivat, sondern nur das Phenmethyldihydroacimiazin in dem Reactionsproducte auffinden. Wenn dieser Versuch somit auch nicht die obige Formulirung des Reactionsverlaufs bestätigt, so braucht er doch nichts anderes zu bedeuten, als dass das Diimid grössere Neigung hat, in ein Phenmiazinderivat überzugehen als sich mit Anilin zu verbinden. Eine andere wahrscheinliche Deutung des Verlaufs ist jedenfalls schwierig zu finden.

Das Benzophenyldihydroacimiazin ist in unserer ersten Mittheilung schon beschrieben. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	75.00	75.17 pCt.
H	5.36	5.58 »
N	12.50	12.55 »

Das Chloroplatinlat, $[C_{14}H_{12}N_2O . HCl]_2PtCl_4$, ist sehr schwerlöslich und scheidet sich als ein aus kleinen, prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag ab. Das Salz schmilzt unter starker Gasentwicklung bei 199°.

Ber. für $[C_{14}H_{12}N_2O . HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	22.70	22.59 pCt.

[1]) A. W. Hofmann, diese Berichte II, 458.

Das Chloroaurat, $C_{14}H_{12}N_2O.HCl.AuCl_3$, wird als eine gelbe, aus äusserst feinen Nadeln bestehende Fällung erhalten. Der Körper schmilzt unter Zersetzung bei 170—172°.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O.HCl.AuCl_3$		Gefunden
Au	34.85	34.43 pCt.

Phenmethyldihydrothiomiazin, $C_6H_4\begin{cases}CH_2—NCH_3\\ \quad\quad\quad|\\ NH—CS\end{cases}$. Wenn man eine Benzollösung von 5 g *o*-Amidobenzylalkohol und 3 g Methylsenföl unter Rückflusskühler eine halbe Stunde erhitzt, so scheidet sich der Oxytolylmethylthioharnstoff als ein braunes Oel ab. Nach dem Verjagen des Benzols ist dieses Oel in der Wärme leichtflüssig, in der Kälte dick und zähe, erstarrt aber nicht. Es wird leicht sowohl von Säuren als Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur gelöst.

Wenn dieses Oel mit Salzsäure eine halbe Stunde erwärmt wird, geht es vollständig in das Miazinderivat über. Um ein reines Product zu bekommen, neutralisirt man zweckmässig die dunkelbraune Lösung vorsichtig mit einem Alkali, setzt dann das Alkali tropfenweise zu, wobei Verunreinigungen als eine amorphe, gefärbte, beim heftigen Umrühren sich zusammenbackende Fällung zuerst ausfallen. Wenn so die Lösung fast entfärbt worden ist, filtrirt man nach Zusatz von ein wenig Thierkohle und übersättigt sie mit Kalilauge, wobei ein schneeweisser, aus feinen Nadeln bestehender Niederschlag ausfällt. Aus Methylalkohol krystallisirt dieser in centimeterlangen, feinen, glänzenden Nadeln, die bei 139° schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C_9	60.67	60.37 pCt.
H_{10}	5.62	5.96 »
N_2	15.73	15.76 »
S	17.98	17.84 »
	100.00	99.93

Das Chloroplatinat, $[C_9H_{10}N_2S.HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in kleinen, wohl ausgebildeten, quadratischen Tafeln, welche unter starker Gasentwicklung bei etwa 195° schmelzen.

Ber. für $[C_9H_{10}N_2S.HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.43	25.23 pCt.

Das Chloroaurat, $C_9H_{10}N_2S.HCl.AuCl_3$, fällt als ein gelbbraunes Oel aus, welches beim Umrühren zu mikroskopischen Nadeln erstarrt, welche bei 151—153° langsam schmelzen.

Ber. für $C_9H_{10}N_2S.HCl.AuCl_3$		Gefunden
Au	37.95	37.62 pCt.

Phenäthyldihydrothiomiazin, $C_6H_4\begin{cases}CH_2-N.C_2H_5\\ |\\ NH-CS\end{cases}$.

Der ω-Oxytolyläthylthioharnstoff ist wie das Methylderivat ein nicht erstarrendes Oel. Erwärmt man ihn mit Salzsäure und reinigt das Product in eben beschriebener Weise, so erhält man bei der Krystallisation aus Alkohol zolllange, haarfeine Nadeln, welche bei ungestörter Krystallisation von einem Punkte ausstrahlen und die ganze Flüssigkeit erfüllen. Der Schmelzpunkt liegt bei 103°.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2S$		Gefunden
C	62.50	62.24 pCt.
H	6.25	6.44 »
N	14.58	14.54 »

Das Chloroplatinat, $[C_{10}H_{12}N_2S.HCl]_2PtCl_4$, stellt ein hellgelbes, krystallinisches Pulver dar, das bei langsamer Erhitzung bei 208° schmilzt.

Ber. für $[C_{10}H_{12}N_2S.HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.53	24.58 pCt.

Das Chloroaurat, $C_{10}H_{12}N_2S.HCl.AuCl_3$, fällt als ein braungelbes, allmählich krystallinisch erstarrendes Oel aus. Es schmilzt ohne sichtbare Zersetzung bei 118°.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2S.HCl.AuCl_3$		Gefunden
Au	36.95	36.92 pCt.

Phenmethyldihydroacimiazin, $C_6H_4\begin{cases}CH_2-N.CH_3\\ |\\ NH-CO\end{cases}$.

ω-Oxytolylmethylthioharnstoff wurde in alkoholischer Lösung mit gelbem Quecksilberoxyd eine halbe Stunde gekocht und das Lösungsmittel nach Filtriren im Wasserbade verdampft. Der leicht erstarrende Rückstand wurde dann aus Benzol umkrystallisirt.

Die Verbindung krystallisirt in wohl ausgebildeten, platten Nadeln, welche bei 119—120° schmelzen. Sie ist in Methylalkohol, Chloroform, Aceton und warmem Benzol sehr leicht, in Ligroïn schwer löslich. Kochendes Wasser nimmt den Körper in nicht unbeträchtlicher Menge auf. Beim Kochen mit Salzsäure tritt keine Einwirkung ein.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O$		Gefunden
C	66.67	66.39 pCt.
H	6.17	6.38 »
N	17.28	17.14 »

Das Chloroplatinat, $[C_9H_{10}N_2O.HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt in platten, schief abgeschnittenen Nadeln oder rhomboïdalen Tafeln, welche unter Zersetzung bei 202—203° schmelzen.

Ber. für $(C_9H_{10}N_2O.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	26.54	26.51 pCt.

Das **Chloroaurat**, $C_9H_{10}N_2O.HCl.AuCl_3$, schiesst beim Erkalten einer Lösung in gelben, glänzenden, schief abgestumpften Prismen an. Das Salz schmilzt unter starker Gasentwickelung unscharf bei etwa 185°.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O.HCl.AuCl_3$		Gefunden
Au	39.17	39.18 pCt.

Phenäthyldihydroacimiazin, $C_6H_4\begin{cases}CH_2-N.C_2H_5\\ |\\ NH-CO\end{cases}$.

Diese Verbindung wurde in eben beschriebener Weise durch Kochen des *ω*-Oxytolyläthylthioharnstoffs *mit* Quecksilberoxyd in alkoholischer Lösung erhalten. Sie krystallisirt aus Alkohol in platten, farblosen Nadeln, welche bei 94—95° schmelzen. Der Körper ist in Alkohol, Benzol, Aceton und Aether leicht, in Ligroïn schwerer löslich. Auch in siedendem Wasser löst sich die Verbindung und fällt beim Erkalten als ein farbloses Oel aus, das bald zu rosettenförmig gruppirten Nadeln oder Prismen erstarrt.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	68.18	67.74 pCt.
H	6.82	7.10 »
N	15.91	16.00 »

Das **Chloroplatinat**, $[C_{10}H_{12}N_2O.HCl]_2PtCl_4$, krystallisirt aus einer heissen, sauren Lösung in gelben Nadeln. Bei langsamer Erhitzung schmilzt das Salz bei etwa 205° unter starker Gasentwickelung.

Ber. für $(C_{10}H_{12}N_2O.HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	25.56	25.56 pCt.

Das **Chloroaurat**, $C_{10}H_{12}N_2O.HCl.AuCl_3$, scheidet sich beim Fällen in der Hitze in glänzenden, goldgelben Schuppen ab. Das Salz wird *nicht* bei 100° verändert, beginnt aber bei 110° zu erweichen und schmilzt ohne sichtbare Zersetzung bei 116—118°.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2OAuCl_4$		Gefunden
Au	38.10	37.98 pCt.

Phenallyldihydroacimiazin, $C_6H_4\begin{cases}CH_2-N.C_3H_5\\ |\\ NH-CO\end{cases}$.

Diese Base wurde auf dieselbe Weise wie die zwei obigen, aus dem ω-Oxytolylallylthioharnstoff, dargestellt. Sie ist in Alkohol viel leichter löslich als diese und lässt sich deshalb nicht gut durch Umkrystallisationen reinigen. Durch partielle Fällung mit Alkali aus

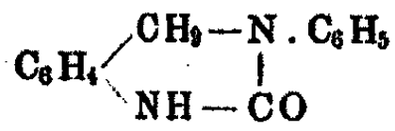
der Lösung des Hydrochlorats, wie oben bei dem Phenmethyldihydrothiomiazin erwähnt ist, bekommt man aber die Verbindung leicht ganz rein. Sie krystallisirt aus Alkohol in schönen, vierseitigen, schief abgestumpften makroskopischen Prismen, welche bei 77—78° schmelzen. In kochendem Wasser ist die Verbindung ziemlich schwer löslich und mit Wasserdämpfen kaum flüchtig.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	70.21	70.05 pCt.
H	6.39	6.70 »
N	14.89	14.99 »

Das Chloroplatinat, $[C_{11}H_{12}N_2O.HCl]_2PtCl_4$, stellt einen blassgelben, aus platten Nadeln bestehenden Niederschlag dar. Um es zu reinigen, wurde es mit Alkohol ausgekocht, worin es äusserst schwer löslich ist. Das Salz schmilzt unter Zersetzung bei 169—171°.

Ber. für $[C_{11}H_{12}N_2O.HCl]_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	24.78	24.57 pCt.

Benzophenyldihydroacimiazin aus ω-Oxytolylphenylthioharnstoff.



Der in unserer ersten Mittheilung beschriebene ω-Oxytolylphenylthioharnstoff wurde in Alkohol gelöst und mit überschüssigem Quecksilberoxyd gekocht. Nach Verjagen des Alkohols wurde direct ein fester, krystallinischer Körper erhalten. Dieser krystallisirte aus Alkohol in schönen, vierseitigen, schief abgeschnittenen Nadeln oder Prismen, welche nach 2 Umkrystallisationen constant bei 145—146° schmolzen. Der Schmelzpunkt liegt somit ein Paar Grade höher als der von uns für das aus Phenylisocyanat dargestellte Benzophenyldihydroacimiazin angegebene (143°). Dieses Präparat hatten wir aber aus Benzol krystallisirt. Zum Vergleich haben wir es nun durch Umkrystallisationen aus Alkohol, der die Verbindung schwerer als Benzol löst, gereinigt, und dabei denselben Schmelzpunkt (145—146°) und dasselbe Aussehen der Krystalle beobachtet, wie oben erwähnt. An der Identität der beiden Körper kann also nicht gezweifelt werden, umsoweniger als die Chloroplatinate und Chloroaurate, welche aus den beiden Präparaten dargestellt worden sind, vollkommene Uebereinstimmung dargelegt haben.

Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$		Gefunden
N	12.50	12.82 pCt.

Die Versuche, welche wir angestellt haben, um ein Phendihydrothiomiazin darzustellen, sind sämmtlich fehlgeschlagen. Lässt man das Hydrochlorat des *o*-Amidobenzylalkohols auf Rhodan-

kalium einwirken, so bekommt man ein gelbes Oel, das zwar zu einem gelben, in der Kälte harten und spröden Körper erstarrt, nicht aber in krystallinische Form übergeführt werden kann.

Die von uns erhaltenen Phenmiazinderivate sind also die folgenden:

$C_6H_4\begin{cases}CH_3-N-R\\ \quad\quad\vert\\ NH-CO\end{cases}$			$C_6H_4\begin{cases}CH_3-N-R\\ \quad\quad\vert\\ NH-CS\end{cases}$		
R = H.	Schmp.	160°	R = H.	Schmp.	—
$R = CH_3$	»	120°	$R = CH_3$	»	139°
$R = C_2H_5$.	»	94—95°	$R = C_2H_5$.	»	103°
$R = C_3H_5$.	»	77—78°	$R = C_3H_5$.	»	90—91°
$R = C_6H_5$.	»	145—146°	$R = C_6H_5$.	»	197°

Die schöne Gesetzmässigkeit der Schmelzpunkte ist bemerkenswerth.

Oxydation von Phendihydroacimiazin.

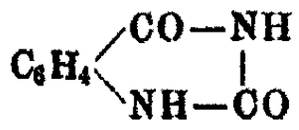
2 g Phendihydroacimiazin wurden in wenig Eisessig gelöst und nach und nach mit etwa 14 ccm einer Lösung von Chromsäure in Eisessig versetzt, welche in jedem Cubikcentimeter 0.33 g Chromsäure enthielt. Nachdem die Lösung 2 Stunden im Wasserbade erhitzt worden war, begann ein krystallinischer, aus glänzenden Schuppen bestehender Bodensatz sich abzuscheiden. Das Gemisch blieb 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, wonach der Niederschlag abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Eisessig krystallisirt wurde. Beim Erkalten schieden sich dabei glänzende, längliche, sechsseitige Blätter ab.

Die Verbindung ist übrigens in siedendem Wasser und Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen, weissen Nadeln. Der Schmelzpunkt liegt oberhalb des Siedepunktes der Schwefelsäure. Beim Erhitzen sublimirt der Körper in irisirenden Blättchen. In Alkalien löst er sich leicht und fällt, wenn die Lösung nicht allzu verdünnt ist, beim Ansäuern in kurzen, feinen, gewöhnlich sternförmig gruppirten Nadeln wieder aus. Die Lösung in alkoholischer Kalilauge besitzt eine deutliche, blaue Fluorescenz und aus derselben setzt sich ein in feinen Nadeln krystallisirendes, in Alkohol schwer lösliches Kaliumsalz ab.

Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_8H_6N_2O_2$.

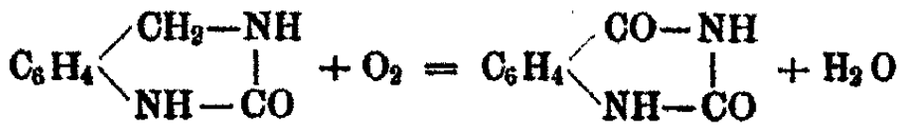
Berechnet für $C_8H_6N_2O_2$		Gefunden
C	59.26	58.81 pCt.
H	3.70	4.12 »
N	17.28	17.30 »

Hieraus geht deutlich hervor, dass die Verbindung identisch ist mit dem von P. Griess [1]) zuerst dargestellten Benzoylenharnstoff (Phendiacimiazin):



Dieselbe Verbindung hat übrigens unlängst Abt [2]) nach mehreren Methoden synthetisch dargestellt und genau studirt.

Der Reactionsverlauf vollzieht sich somit nach folgender Gleichung:



In seiner dritten Mittheilung »Zur Kenntniss des Bromäthylamins« hat S. Gabriel [3]) neuerdings eine Untersuchung beschrieben, welche in mehrfacher Hinsicht mit unseren Beobachtungen über den *o*-Amidobenzylalkohol Analogien zeigt. In der That bieten auch Bromäthylamin und *o*-Amidobenzylalkohol eine ziemlich grosse Aehnlichkeit in der Zusammensetzung dar:

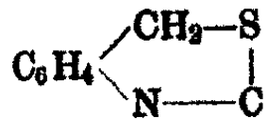
Als Gabriel z. B. das Bromäthylaminbromhydrat mit Kaliumcyanat behandelte, erhielt er das Hydrobromat des »Aethylenpseudoharnstoffs«, indem Bromwasserstoff aus wohl in erster Linie gebildetem Bromäthylharnstoff direct abgespalten wurde. Ganz analog verläuft die Reaction, wenn das Hydrochlorat des *o*-Amidobenzylalkohols mit Kaliumcyanat behandelt wird, nur mit dem Unterschiede, dass hier Wasser statt Bromwasserstoff freigemacht wird und die Condensation erst beim Erwärmen mit Salzsäure eintritt. Man würde deshalb den Verlauf in analoger Weise in den beiden Fällen formuliren können, d. h. unter Zugrundelegung von Gabriel's Formel auf folgende Weise:

Ebenso analog sind übrigens die Verhältnisse bei der Einwirkung von Senfölen z. B. Methylsenföl auf die beiden Körper:

---

[1]) Diese Berichte II, 415; XI, 1985.
[2]) Journ. für prakt. Chem. N. F. 39, 140.
[3]) Diese Berichte XXII, 1139.

Da nun die von Gabriel gegebene Deutung des Reactionsverlaufs beim Bromäthylamin keinem Zweifel unterworfen ist, so könnte man hierin einen Anlass finden, an der Richtigkeit unserer Auffassung von der Constitution der von uns dargestellten Verbindungen zu zweifeln, um sie statt dessen als Derivate von den Kernen



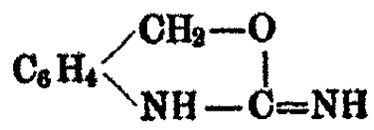
anzusehen.

Dass eine solche Ansicht indessen unhaltbar ist, geht aus folgenden Verhältnissen hervor.

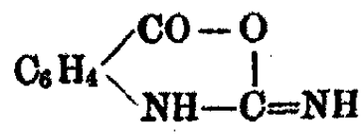
1. Die Untersuchungen innerhalb der Thiophenreihe haben dargelegt, dass ein sechsgliedriger, schwefelhaltiger Kern nur mit grosser Schwierigkeit gebildet wird und sehr unbeständig ist.

2. Unseren in der ersten Mittheilung über die »Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols« beschriebenen Untersuchungen gemäss ist es kaum wahrscheinlich, dass ein so zusammengesetzter Mazoxinkern sich darstellen lässt.

3. Wäre das Phendihydroacimiazin nach der Formel:



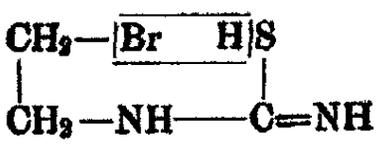
zusammengesetzt, so würde sein Oxydationsproduct (siehe oben), »Benzoylenharnstoff«, die Constitution:



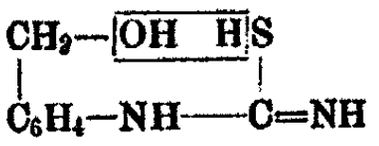
haben, was jedoch gegen die Eigenschaften und die Bildungsweisen dieses Körpers entschieden streitet. Er wird *z. B.* beim Erhitzen von *o*-Amidobenzamid mit Harnstoff gebildet.

4. In solchem Falle würde es unmöglich sein zu erklären, warum nicht *o*-Amidobenzylalkohol ebensowohl, wie das Bromäthylamin mit Rhodanwasserstoff condensirt wird (siehe oben):

I.



II.



Die Constitution des »Aethylenpseudothiobarnstoffes« (I) hat Gabriel besonders dadurch bewiesen, dass er diesen Körper mit Brom und Wasser oxydirt und dabei die Taurocarbaminsäure: $NH_2 . CO . NH . CH_2 . CH_2 . SO_3H$ erhalten hat. Wir wollen nicht unerwähnt lassen, dass wir einen ähnlichen Versuch mit Phendihydromethylthiomiazin ausgeführt haben. Der äussere Verlauf war auch

ganz derselbe wie bei dem Versuche Gabriel's, das Product war aber keine Säure, sondern eine wohl krystallisirende Base, deren Untersuchung indessen noch nicht abgeschlossen ist.

Wenn es also als entschieden angesehen werden muss, dass die übrigens analogen Reactionen in den beiden Reihen verschiedene Verläufe nehmen, so ist der Grund dazu ausschliesslich darin zu suchen, dass der entstehende Kern in dem einen Falle fünfgliedrig, in dem anderen sechsgliedrig ist, und man hat darin noch ein Zeugniss für die grosse Neigung des Schwefels sich mit anderen Elementen in fünfgliedrige Kerne zusammenzuschliessen und für die entsprechende Abneigung desselben in sechsgliedrige einzugehen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Upsala, Universitätslaboratorium, November 1889.

---

526. Ferd. Tiemann: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

(III. Mittheilung. Diamidoxime und Diazoxime.)

[Aus dem I. Berliner Univ.-Laborat. No. DCCLXII; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.]

Das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile ist im hiesigen Laboratorium seit längerer Zeit auch auf Dinitrile ausgedehnt worden. In den hiernach abgedruckten Mittheilungen der Herren: William Zinkeisen, Ferd. Sembritzki, J. Biedermann, Georg Eichelbaum, Georg Goldberg und Emil Rosenthal wird über die Einzelnheiten der dabei gemachten Beobachtungen berichtet. Ich fasse zunächst die allgemeineren Ergebnisse zusammen, welche die bezüglichen Untersuchungen geliefert haben.

Bereits in einer früheren Veröffentlichung [1]) habe ich angeführt, dass das am einfachsten zusammengesetzte Diamidoxim, das der Oxalsäure, $(H_2N.)(HON:)C.C(:NOH)(.NH_2)$, sich ausser auf dem von E. Fischer [2]) eingeschlagenen Wege, d. h. durch Wechselwirkung zwischen Dicyan (NC.CN) und Hydroxylamin, auch erhalten lässt, wenn man Cyangas zunächst durch eine aromatische Base (Anilin, Toluidin etc.) fixirt und Hydroxylamin, bezw. Hydroxylaminchlorhydrat auf die entstandene Cyanverbindung in alkoholischer Lösung einwirken lässt. Ich habe ferner angegeben, dass sich dabei ausschliesslich Oxalendiamidoxim bildet, wenn man bei gewöhnlicher

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1936. [2]) Diese Berichte XXII, 1931.

Temperatur arbeitet, dass indessen diese Verbindung überhaupt nicht, sondern an ihrer Stelle Oxalenanilidoximamidoxim erhalten wird, wenn man die alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit Cyananilin erhitzt und allmählich Sodalösung hinzufügt. Nach neuerdings gemachten Beobachtungen ist diese Angabe dahin zu berichtigen, dass auch im letzteren Falle ausser Oxalenanilidoximamidoxim namhafte Mengen von Oxalendiamidoxim entstehen. Die unzutreffende frühere Auffassung ist dadurch veranlasst worden, dass der Schmelzpunkt von Oxalendiamidoxim bereits durch geringe Beimengungen von Oxalenanilidoximamidoxim sehr erheblich erniedrigt wird.

Wie es scheint, bildet sich auch das Oxalenanilidoximamidoxim direct aus dem Cyananilin und nicht erst nachträglich durch Einwirkung von Anilin auf Oxalendiamidoxim, und sicherlich übt die Temperatur auf die Umwandlung des Cyananilins in dem einen oder anderen Sinne einen wesentlichen Einfluss aus. Völlig sicher gestellt ist jedoch der Verlauf der Reaction noch immer nicht, weitere Versuche sind dazu erforderlich.

Vor Kurzem hat auch J. Ephraim[1]) das Oxalendiamidoxim und zwar durch Wechselwirkung zwischen Dithiooxamid (Rubeanwasserstoff) und Hydroxylamin erhalten.

Die bislang untersuchten Diamidoxime, das Oxalen-, Succinen-, Glutaren-, Isophtalen- und Homoterephtalenamidoxim lösen sich in heissem Wasser, auch in Alkohol, aber wenig oder garnicht in Aether. Ihre wässerigen Lösungen geben in sehr ausgesprochener Weise die charakteristischen Amidoximreactionen. Eisenchlorid färbt dieselben roth bezw. rothviolett, Fehling'sche Lösung erzeugt einen schmutziggrünen Niederschlag und Silbernitrat eine weisse Fällung, die sich alsbald schwärzt und bei dem Erwärmen in der Regel einen Silberspiegel an den Wandungen von Glasgefässen absetzt.

Die Chlorhydrate der Diamidoxime enthalten 2 Mol. Salzsäure; sie sind Verbindungen, welche sich durch grosse Krystallisationsfähigkeit auszeichnen, aber äusserst leicht einen Theil der darin gebundenen Salzsäure verlieren, so dass die durch Eindampfen ihrer wässerigen Lösung dargestellten Diamidoximdichlorhydrate bei der Chlorbestimmung in der Regel etwas zu niedrige Werthe liefern.

Die Ersetzung der Wasserstoffatome der im Molekül eines Diamidoxims:

$$(H_2N.)(HON:)C.C(:NOH)(.NH_2)$$

bezw. $(H_2N.)(HON:)C.\overset{II}{R}.C(:NOH)(.NH_2)$

enthaltenen beiden Oximidgruppen durch einwerthige Alkyl- und Säurereste erfolgt in durchaus normaler Weise; es ist jedoch noch nicht gelungen, diese Ersetzung nur in einer der beiden Oximidgruppen

[1]) Diese Berichte XXII, 2305.

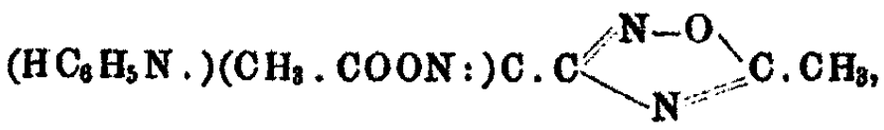
zu bewirken. Die Säurederivate der Diamidoxime von den allgemeinen Formeln:

$$(H_2N.)(R.COON:)C.C(:NOCOR)(.NH_2) \text{ oder}$$

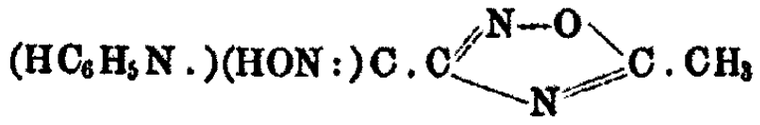
$$(H_2N.)(R.COON:)C.\overset{II}{R}.C(:NOCOR)(.NH_2)$$

gehen unter sonst gleichen Bedingungen etwas träger als die entsprechend zusammengesetzten Säurederivate der Monoamidoxime in Azoxime über. Aus den Säurederivaten der Diamidoxime erhält man dabei Diazoxime von den allgemeinen Formeln:

Die Säurederivate des Oxalenanilidoximamidoxims erleiden diese Umwandlung noch schwieriger. Das bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid unzweifelhaft zunächst entstehende Diacetylderivat dieses Körpers $(HC_6H_5N.)(CH_3COON:)C.C(:NOCOCH_3(.NH_2)$ liefert beim Erhitzen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid ein einseitiges Azoxim von der Formel:



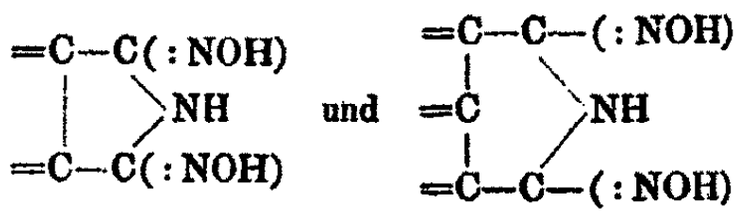
das bei dem Zusammentreffen mit Wasser äusserst leicht Essigsäure abspaltet und in Oxalenanilidoximazoximäthenyl



übergeht.

Dieses Verhalten steht mit dem bei dem Studium der Anilidoxime gemachten Erfahrungen im Einklang.

Die Diamidoxime derjenigen Dicarbonsäuren, welche leicht Imide liefern, zersetzen sich äusserst leicht in Imidodioxime von den allgemeinen Formeln:

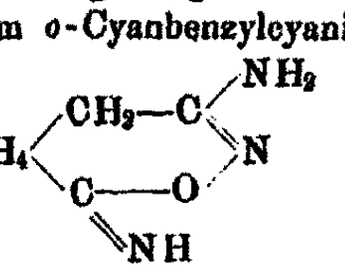


d. h. in Verbindungen mit einem fünf- oder sechsgliedrigen geschlossenen Atomring, dessen eines Glied ein Stickstoffatom ist. Diese Imidodioxime reagiren im Allgemeinen wie die Diamidoxime und zeigen zumal wie diese saure und basische Eigenschaften. Sie lösen sich indessen in Wasser und Alkohol in der Regel etwas leichter als die Diamidoxime und geben abweichend von diesen beständige Silbersalze. Am

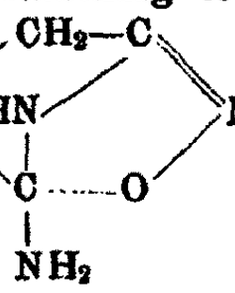
wesentlichsten unterscheiden sich die Imidodioxime dadurch von den Diamidoximen, dass sie der Azoximbildung nicht mehr fähig sind.

Lässt man auf 1 Molekül derjenigen Dinitrile, welche Imidodioxime liefern, 1 Molekül Hydroxylamin einwirken, so sollte ein cyanirtes Amidoxim, z. B. aus dem Trimethylendicyanid γ-Cyanbutenylamidoxim, $NC.CH_2CH_2.CH_2.C(:NOH)(.NH_2)$ entstehen. Es bilden sich auch thatsächlich Verbindungen von gleicher procentischer Zusammensetzung, welche jedoch nicht wie die Amidoxime saure und basische Eigenschaften sondern nur basische Eigenschaften zeigen, demnach als Umwandlungsproducte der zunächst gebildeten, cyanirten Amidoxime aufzufassen und voraussichtlich durch Wechselwirkung der im Molekül dieser Verbindungen enthaltenen Gruppen :(CN) und $C(:NOH)(.NH_2)$ unter Bildung eines geschlossenen Atomringes entstanden sind.

Das Nitril der Bernsteinsäure, das Aethylendicyanid, ist nach dieser Richtung noch nicht untersucht worden. Mit besonderer Leichtigkeit erhält man eine in diese Klasse gehörige Verbindung aus *o*-Cyanbenzylcyanid, $\overset{2}{N}C.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2.CN$. Sie entsteht in diesem Falle immer, in welchen Mengenverhältnissen man auch *o*-Cyanbenzylcyanid und Hydroxylamin auf einander einwirken lässt, und so leicht, dass es bis jetzt nicht gelungen ist, das sich von dem *o*-Cyanbenzylcyanid ableitende Diamidoxim oder das zugehörige Imidodioxim zu fassen. Wahrscheinlich ist die aus dem *o*-Cyanbenzylcyanid erhaltene Verbindung nach der Formel



zusammengesetzt und dann als *o*-Phtalenamidimidoxim zu bezeichnen. Die ausschliesslich basischen Eigenschaften der Substanz, ihr unter der Einwirkung von salpetriger Säure leicht erfolgender Uebergang in Homo-*o*-phtalsäure sind unter Zugrundelegung dieser Formel unschwer zu deuten. Aus Gründen, welche ich in einer im nächsten Hefte der Berichte abzudruckenden Mittheilung erörtern werde, kann jedoch auch die Formel:



in Frage kommen.

Ich werde versuchen, die Frage nach der Constitution der erwähnten Umwandlungsproducte von cyanirten Amidoximen der angegebenen Zusammensetzung auf experimentellem Wege völlig klar zu stellen, bemerke indessen noch, dass Dinitrile, in deren Molekülen die beiden Cyangruppen durch mehr als 3 Kohlenstoffatome getrennt sind,

bei der Einwirkung von nur 1 Molekül Hydroxylamin auf 1 Molekül des Dinitrils völlig normale Monoamidoxime geben. So hat z. B. Hr. E. Rosenthal aus dem *p*-Cyanbenzylcyanid $N\overset{4}{C}.C_6H_5\overset{1}{C}H_2CN$ das *p*-Cyanphenyläthenylamidoxim $N\overset{4}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2.C(:NOH)(.NH_2)$ dargestellt, welches durchaus das normale Verhalten eines Amidoxims zeigt. Es ist bemerkenswerth, dass bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf dieses Dinitril zuerst die Cyangruppe der Kohlenstoffseitenkette angegriffen wird.

---

527. William Zinkeisen: Oxalendiamidoxim und Oxalenanilidoximamidoxim.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Vor einigen Monaten hat Hr. Prof. Tiemann[1]) über die in der Ueberschrift angeführten Verbindungen kurz berichtet. Ich habe dieselben auf Veranlassung des genannten Forschers weiter untersucht und theile im Folgenden die von mir erhaltenen Resultate mit:

Oxalendiamidoxim, $(H_2N.)(HON:)C.C(:NOH)(.NH_2)$,

entsteht glatt und in reichlicher Menge bei der Einwirkung von Hydroxylamin, bezw. Hydroxylaminchlorhydrat, auf Cyananilin. Zur Erzielung guter Ausbeuten an Oxalendiamidoxim hat sich folgendes Verfahren als das zweckmässigste erwiesen. Zu einer Lösung von 50 Theilen salzsauren Hydroxylamins in 500 Theilen siedenden 90 procentigen Alkohols fügt man allmählich und unter häufigem Umschütteln 100 Theile festen Cyananilins, welche alsbald in Lösung gehen. In die rothe, stark nach Anilin riechende Flüssigkeit trägt man nun eine concentrirte wässerige Lösung des zur Bindung der vorhandenen Salzsäure erforderlichen Natriumcarbonats und filtrirt nach nochmaligem Durchschütteln von dem ausgeschiedenen Kochsalz ab. Erwärmen der Flüssigkeit ist unnöthig. Das anilinhaltige Filtrat wird etwas eingeengt und nach dem Erkalten mehrmals tüchtig geschüttelt, um die Krystallisation des sich in gelben Blättchen abscheidenden Oxalendiamidoxims zu befördern. Nach mehrstündigem Stehen ist die Krystallisation beendet. Zur völligen Reinigung des ab-

[1]) Diese Berichte XXII, 1936.

geschiedenen Diamidoxims löst man dasselbe in siedendem Wasser und kocht mit Thierkohle. Bei geringer Abkühlung der filtrirten Lösung krystallisirt der Körper in blendend weissen, concentrisch gruppirten Spiessen. Das reine Oxalendiamidoxim schmilzt bei 196° (uncorr.) unter Gasentwickelung. Aus der Mutterlauge der ersten Kryatallisation lassen sich durch Eindampfen noch weitere Mengen des Diamidoxims erhalten, welche jedoch durch beigemengtes Oxalenanilidoximamidoxim gewöhnlich stark verunreinigt sind. Auf die Trennung dieser beiden Körper werde ich bei der Beschreibung des letztgenannten zurückkommen.

Das Oxalendiamidoxim ist schwer in Alkohol löslich, unlöslich in Aether, Chloroform, Benzol und Ligroïn, wenig löslich in kaltem und leicht löslich in heissem Wasser.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	II.
C_2	24	20.34	20.40	—
H_6	6	5.09	5.39	—
N_4	56	47.45	—	47.47
O_2	32	27.12	—	—
	118	100.00.		

Das Oxalendiamidoxim zeigt alle charakteristischen Eigenschaften der Amidoxime. Es löst sich in Säuren und Basen. Aus der concentrirten salzsauren Lösung wird es durch vorsichtiges Neutralisiren mit Natriumcarbonat wieder abgeschieden. Seine wässerige Lösung giebt mit Kupfersulfat einen gras-grünen flockigen Niederschlag, mit Eisenchlorid selbst in ganz verdünnten Lösungen eine tief braunrothe Färbung; Fehling'sche Lösung erzeugt einen schmutzigen Niederschlag. Das durch Eindampfen des Oxalendiamidoxims mit concentrirter Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in feinen, weissen Prismen, welche unlöslich in absolutem Alkohol und Aether sind. Das Oxalendiamidoximdichlorhydrat verliert ziemlich leicht einen Theil seiner Salzsäure, weshalb man bei der Analyse desselben gewöhnlich etwas zu niedrige Werthe für Salzsäure erhält.

Dibenzoyloxalendiamidoxim,
$(H_2N.)(C_6H_5.COON:)C.C(:NOCO.C_6H_5)(.NH_2)$

gewinnt man durch allmähliches Eintragen von fein gepulvertem Oxalendiamidoxim in heisses Benzoylchlorid. Nach beendeter Salzsäureentwickelung lässt man erkalten und übergiesst das Reactionsproduct mit Sodalösung behufs Entfernung des überschüssigen Säurechlorides. Das in der Flüssigkeit suspendirte Oel erstarrt alsdann zu harten gelben Krusten, welche durch Absaugen von der Lösung ge-

trennt und mehrmals mit Wasser ausgewaschen werden. Nach dem Trocknen löst man den Körper in einem Gemisch von Alkohol und Chloroform, welche Flüssigkeit das selbst bei sorgfältigst geleiteten Operationen in kleiner Menge gebildete Oxalendiazoximdibenzenyl nicht aufnimmt.

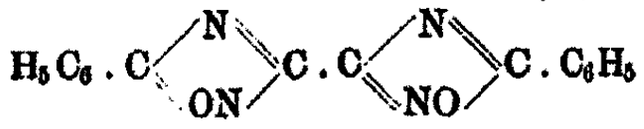
Aus der davon abfiltrirten Lösung scheidet sich das Dibenzoyloxalendiamidoxim in Form feiner, schwach gelb gefärbter Blättchen aus, welche durch nochmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden und im reinen Zustande bei 217° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	II.
C_{16}	192	58.91	59.13	—
H_{14}	14	4.29	5.15	—
N_4	56	17.17	—	17.12
O_4	64	19.63	—	—
	326	100.00.		

Die beschriebene Verbindung ist unlöslich in Wasser, Aether, Benzol und Ligroin, leicht löslich in Chloroform, ziemlich schwer dagegen in Alkohol. Sie ist ziemlich beständig; löst sich weder in Salzsäure noch Alkalilauge, wird aber von Essigsäure und kalter concentrirter Schwefelsäure in reichlicher Menge aufgenommen, aus welchen Lösungsmitteln sie beim Verdünnen unverändert wieder ausfällt. Bei dem Erhitzen über dem Schmelzpunkt habe ich einen Uebergang der Substanz in das zugehörige Azoxim nicht beobachtet; diese Umwandlung erfolgt dagegen unter den folgenden Bedingungen:

Oxalendiazoximdibenzenyl,



entsteht durch längeres Erhitzen des Oxalendiamidoxims mit überschüssigem Benzoylchlorid. Es tritt dabei eine ziemlich heftige Reaction ein, indem der Kolbeninhalt sich unter Aufschäumen und Entwickelung von Salzsäure roth färbt.

Das durch Sodalösung von überschüssigem Benzoylchlorid befreite Reactionsproduct kocht man wiederholt mit Alkohol aus, um Spuren des nicht umgewandelten Dibenzoyloxalendiamidoxims zu entfernen, löst das restirende weisse, krystallinische Pulver in siedendem Chloroform und fügt zur filtrirten Lösung Alkohol in hinreichender Menge, um eine geringe Trübung der Flüssigkeit zu veranlassen. Nach einiger Zeit fällt das gebildete Oxalendiazoximdibenzenyl in Form feiner, weisser Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 246° liegt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuche I.	II.
C_{16}	192	66.20	65.92	—
H_{10}	10	3.46	3.80	—
N_4	56	19.31	—	19.21
O_2	32	11.03	—	—
	290	100.00.		

Das Oxalendiazoximdibenzenyl zeichnet sich ebenfalls durch grosse, für alle Azoxime charakteristische Beständigkeit aus. Es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Benzol und Chloroform. Concentrirte Salzsäure und Alkalilauge nehmen das Azoxim nicht auf, dagegen lösen concentrirte Schwefelsäure und Essigsäure reichliche Mengen davon; aus diesen Lösungen fällt es beim Verdünnen mit Wasser wieder aus. Es sublimirt in feinen Nadeln bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt und verträgt mässiges Sieden ohne dadurch zersetzt zu werden. Von Chromsäuregemisch wird das Azoxim fast garnicht angegriffen, wenn man kurze Zeit damit erhitzt, in welcher Hinsicht es sich wesentlich von dem vorher beschriebenen Dibenzoyloxalendiamidoxim unterscheidet, das dadurch leicht zersetzt wird.

Diacetyloxalendiamidoxim,
$(H_2N.)(CH_3.COON:)C.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$.

Behufs Darstellung desselben trägt man in siedendes Essigsäureanhydrid gepulvertes Oxalendiamidoxim in kleinen Portionen ein und lässt die entstandene klare Lösung erkalten. Die abgeschiedenen Nadeln werden nach dem Behandeln mit Sodalösung in siedendem Wasser gelöst, dem man ein wenig Alkohol hinzugefügt hat. Nach dem Erkalten dieser Lösung krystallisirt das Diacetyloxalendiamidoxim in weissen Nadeln vom Schmp. 184—187° aus.

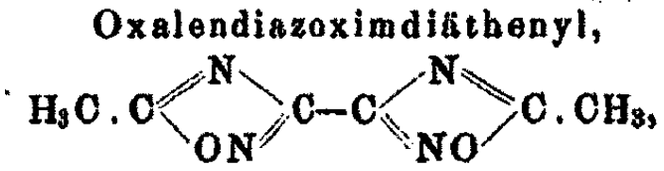
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.
C_6	72	35.63	35.73	—
H_{10}	10	4.98	5.29	—
N_4	56	27.71	—	27.68
O_4	64	31.68	—	—
	202	100.00		

Es löst sich leicht in Alkohol, schwer in Benzol, ist unlöslich in Chloroform, Aether und Ligroin. Es unterscheidet sich dadurch wesentlich von Dibenzoyloxalendiamidoxim, dass es von Säuren und Basen leicht zersetzt und in Folge dessen gelöst wird. Bei dem Erhitzen des Diacetyloxalendiamidoxims über den Schmelzpunkt findet Gasentwicklung statt, während ein starker Geruch nach Essigsäure

wahrnehmbar ist. Chromsäuregemisch zerstört das Diacetyloxalendiamidoxim. Einen Uebergang in das hierunter zu beschreibende Oxalendiazoximdiäthenyl habe ich bislang nur auf folgendem Wege bewirken können:

Oxalendiazoximdiäthenyl,



gewinnt man durch längeres Erhitzen des Oxalendiamidoxims bezw. des soeben beschriebenen Diacetyloxalendiamidoxims mit Essigsäureanhydrid. Die nach dem Erkalten der rothen Lösung abgeschiedene Krystallmasse löst man nach Entfernung der gebildeten Essigsäure durch Sodalösung in siedendem Wasser, fügt ein wenig Alkohol hinzu und entfärbt die Flüssigkeit durch Thierkohle. Aus der filtrirten Lösung krystallisirt das Oxalendiazoximdiäthenyl in weissen Nadeln, welche bei 164—165° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_6	72	43.37	43.30	—
H_6	6	3.62	4.08	—
N_4	56	33.73	—	34.10
O_2	32	19.28	—	—
	166	100.00		

Das Oxalendiazoximdiäthenyl löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser, leichter in Alkohol und Chloroform. In Benzol ist es sehr schwer löslich und wird von Aether und Ligrion garnicht aufgenommen. Das Oxalendiazoximdiäthenyl wird durch concentrirte Säuren und Basen ziemlich leicht zersetzt, in welcher Beziehung es sich wesentlich von dem Oxalendiazoximdibenzenyl unterscheidet. Das Oxalendiazoximdiäthenyl sublimirt bei Temperaturen nahe unter dem Schmelzpunkt in feinen langen Nadeln.

Oxalendiamidoximdiäthyläther,

$(H_2N.)(C_2H_5ON:)C.C(:NOC_2H_5)(.NH_2)$.

Zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Oxalendiamidoxim fügt man 2 Mol. Jodäthyl und die berechnete Menge Natriumäthylat. Nach etwa dreistündigem Sieden am Rückflusskühler engt man die Flüssigkeit bis auf die Hälfte ihres ursprünglichen Volums ein, versetzt mit Wasser und filtrirt von dem gebildeten, weissen, voluminösen Niederschlag ab. Den so gewonnenen Aethyläther wäscht man behufs Entfernung etwa beigemengten Jodnatriums mit kaltem Wasser mehrmals aus, löst in siedendem Alkohol und fügt Wasser hinzu, bis eine

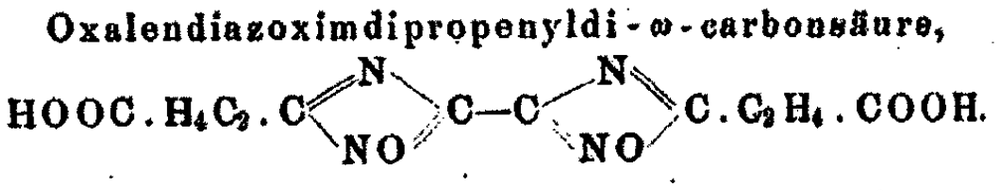
schwache Trübung entsteht. Bei längerem Stehen der Flüssigkeit scheidet sich der Oxalendiamidoximdiäthyläther in Form feiner, weisser, verfilzter Nadeln aus, welche nach wiederholter Behandlung auf die soeben angegebene Weise bei 114—115° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_6	72	41.39	41.14	—
H_{14}	14	8.04	8.28	—
N_4	56	32.18	—	32.68
O_2	32	18.39	—	—
	174	100.00		

Der Oxalendiamidoximdiäthyläther ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin. Er zeigt nur basische Eigenschaften. Das durch Eindampfen mit Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt gut.

Oxalendiazoximdipropenyldi-ω-carbonsäure,



Erwärmt man ein inniges Gemisch von 1 Mol. Oxalendiamidoxim und 2 Mol. Bernsteinsäureanhydrid *im* Schwefelsäurebade, so tritt zwischen 140° und 150° eine ziemlich heftige Reaction ein, bei deren Beginn die Flamme sofort zu entfernen ist, da weiteres Erhitzen die Ausbeute an der obigen Säure bedeutend beeinträchtigt. Die unter starkem Aufschäumen zu einer rothen Flüssigkeit geschmolzene Masse lässt man im Bade erkalten und erwärmt dann mit verdünnter Natronlauge. Die Schmelze geht vollständig in Lösung. Durch Ansäuern mit Salzsäure fällt die Dicarbonsäure aus der rothen Lösung als braunes körniges Pulver, welches sich erst nach längerem Stehen vollkommen ausscheidet. Durch Auskochen dieses Pulvers unter Zusatz von Thierkohle erhält man feine, lange, schwach gelb gefärbte Nadeln. Zur völligen Reinigung krystallisirt man noch zweimal aus siedendem Wasser um und gewinnt schliesslich die neue Säure in fast weissen, unregelmässig gegen 200° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	42.56	42.64	—
H_{10}	10	3.55	4.03	—
N_4	56	19.85	—	20.30
O_6	96	34.04	—	—
	282	100.00		

Die Säure ist unlöslich in kaltem, schwer löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Alkohol und Chloroform, unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Sie löst sich leicht in Alkalilauge und in warmer Sodalösung. Die Alkalimetallsalze sind leicht in Wasser löslich. Aus der wässerigen Lösung des Ammoniaksalzes fällt auf Zusatz von Kupfersulfatlösung ein körniger, blaugrüner Niederschlag; Silbernitratlösung erzeugt eine weisse, krystallinische Fällung und Bleiacetatlösung einen weissen, flockigen Niederschlag. Die Säure lässt sich nicht unzersetzt sublimiren; beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure geht sie in Lösung, wird aber durch längere Einwirkung derselben allmählich zersetzt.

Oxalendiuramidoxim,
$(H_2N.CO.HN.)(HON:)C.C(:NOH)(.NH.CO.NH_2)$.

Zur Gewinnung dieses Körpers fügt man eine möglichst concentrirte Lösung von 2 Mol. Kaliumcyanat zu 1 Mol. Oxalendiamidoxim, welches in der erforderlichen Menge verdünnter Salzsäure gelöst ist, und filtrirt von dem nach kurzem Schütteln entstandenen weissen, mehligen Brei ab.

Durch Umkrystallisiren der so gewonnenen weissen Masse aus stark verdünntem Alkohol erhält man das Oxalendiuramidoxim in feinen, weissen, bei 191—192° unter Zersetzung schmelzenden Nadeln, welche analysenrein sind.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_4	48	23.53	23.75	—
H_8	8	3.93	4.40	—
N_6	84	41.17	—	41.67
O_4	64	31.37	—	—
	204	100.00.		

Der Körper ist unlöslich in kaltem, schwerlöslich in heissem Wasser, leichtlöslich in Alkohol, unlöslich in Aether, Benzol, Chloroform und Ligroin. Er wird sowohl von Säuren wie auch von Basen leicht aufgenommen.

Oxalendiamidoximdikohlensäureäthyläther,
$(H_2O.)(C_2H_5O_2C.ON:)C.C(C:NOCO_2C_2H_5)(.NH_2)$.

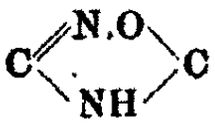
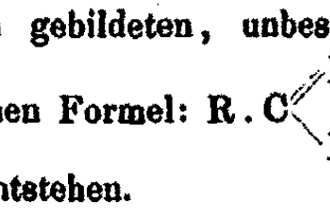
Diese Verbindung bildet sich, wenn man 1 Mol. trockenes, fein gepulvertes Oxalendiamidoxim mit 2 Mol. Chlorkohlensäureäthyläther 20 Minuten gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Das braune Reactionsproduct wird auf dem Filter mit kaltem Wasser ausgewaschen.

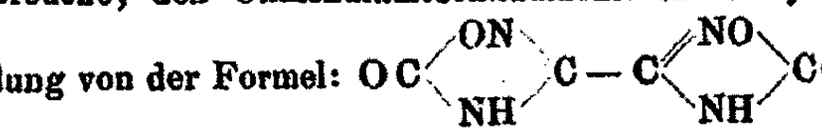
Zur Reindarstellung löst man die pulverige Masse in siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, filtrirt und lässt erkalten.

Die Verbindung schiesst aus der wässerigen Lösung in langen, dünnen, weissen, bei 168° schmelzenden Nadeln an und wird durch nochmaliges Umkrystallisiren rein erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	36.65	36.99	—
H_{14}	14	5.34	5.92	—
N_4	56	21.37	—	21.55
O_8	96	36.64	—	—
	262	100.00.		

Der Körper ist schwerlöslich in heissem und unlöslich in kaltem Wasser. Er löst sich in Alkohol und Aether und wird aus der Benzollösung durch Ligroin gefällt. Er ist löslich in Säuren und Basen. Durch vorsichtiges Neutralisiren seiner concentrirten salzsauren Lösung durch Natriumcarbonat wird der Aether unverändert wieder ausgeschieden. Das Oxalendiamidoxim nimmt bezüglich seines Verhaltens gegen Chlorkohlensäureäthyläther eine Ausnahmestellung den anderen, nach dieser Richtung hin bisher untersuchten Amidoximen gegenüber ein. Dieselben gehen bekanntlich durch Einwirkung von Chlorkohlensäureäther in der Wärme sofort in äusserst beständige, mit stark sauren Eigenschaften behaftete Verbindungen von der allgemeinen Formel:  über, welche aus den im ersten Stadium der Reaction gebildeten, unbeständigen Amidoximkohlensäureäthern der allgemeinen Formel:  durch Alkoholabspaltung entstehen.

Alle Versuche, den Oxalendiamidoximdikohlensäureäthyläther in eine Verbindung von der Formel:  überzuführen, sind bislang gescheitert. Erhitzt man das Oxalendiamidoxim mit der berechneten Menge Chlorkohlensäureäthers auf freier Flamme, so tritt nach wenigen Minuten eine heftige Reaction ein. Aus dem wässerigen Auszuge des braunen Reactionsproductes erhielt ich keine Krystalle, während Zusatz von Salzsäure zur Lösung in Natronlauge der von Wasser nicht aufgenommenen schwarzen schlackigen Masse keine Fällung bewirkte. Es hatte demgemäss die Bildung des Oxalendiimidoximdicarbonyls nicht stattgefunden.

Oxalenanilidoximamidoxim,
$(HC_6H_5\dot{N}.)(HON:)C.C(:NOH)(.NH_2)$,

entsteht, wie schon bei der Darstellung des Oxalendiamidoxims erwähnt worden ist, als Nebenproduct bei der Einwirkung von Cyananilin auf Hydroxylamin. Es ist mir trotz allen Bemühungen nicht gelungen, gute Ausbeuten von diesem Körper zu erhalten. Der folgende Weg führt noch am besten zum Ziele.

In die alkoholische Lösung von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat trägt man unter Umschütteln allmählich 1 Mol. festes Cyananilin ein, filtrirt, ohne Soda hinzuzufügen oder weiter zu erwärmen, von ausgeschiedenem Salmiak ab und dampft die rothe Flüssigkeit ein, bis Krystalle anfangen sich auszuscheiden. Die nach dem Erkalten ausgefallene, zum grösseren Theile aus Oxalendiamidoxim bestehende Krystallmasse trennt man von der Mutterlauge und dampft die letztere fast zur Trockne ein. Nach längerem Stehen bilden sich Krystalle, welche zum grossen Theile aus Oxalenanilidoximamidoxim bestehen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von Thierkohle schliesslich in Form weisser, sechsseitiger Platten gewonnen werden. Im reinen Zustande schmilzt der Körper gegen 180°. Die Ausbeute ist gering.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_8	96	49.49	49.48	49.29	—
H_{10}	10	5.16	5.75	5.41	—
N_4	56	28.86	—	—	28.77
O_2	32	16.49	—	—	—
	194	100.00.			

Das Oxalenanilidoximamidoxim hat fast genau dieselben Eigenschaften wie das Oxalendiamidoxim, nur ist es leichter in Alkohol löslich, auch scheint es etwas leichter zersetzlich zu sein. Die Fällung mit Kupfersulfat ist nicht so rein in der Farbe wie die des Diamidoxims. Bei dem Erwärmen mit Natronlauge, Alkohol und einigen Tropfen Chloroform entsteht deutlicher Isonitrilgeruch. Das durch Eindampfen mit concentrirter Salzsäure erhaltene salzsaure Salz krystallisirt in feinen, farblosen Nadeln, welche sehr unbeständig sind und an der Luft sich allmählich grün färben.

Die Thatsache, dass das Oxalenanilidoximamidoxim hauptsächlich in den letzten Krystallisationen neben dem Oxalendiamidoxim auftritt, führte zu der vor Kurzem ausgesprochenen Ansicht[1]), dass der erstgenannte Körper aus dem letzteren durch Ein-

[1]) Diese Berichte XXII, 1938.

wirkung des durch die Reaction frei gewordenen Anilins entstehen. Das fast vollkommen gleiche Verhalten beider Körper gegen Lösungsmittel machte die Isolirung des Anilidoximamidoxims sehr schwierig und die Trennung der beiden miteinander nahe verwandten Körper unsicher. Ob die Trennung annähernd gelungen ist, lässt sich um so schwieriger beurtheilen, als selbst Spuren des Anilidoximamidoxims den Schmelzpunkt des Diamidoxims bedeutend herabsetzen. Es ist mir trotz vielfacher Variirung der Versuchsbedingungen nicht gelungen, das Anilidoximamidoxim so leicht rein und in so grosser Ausbeute wie das Diamidoxim zu erhalten. Das Diamidoxim entsteht jedenfalls als Hauptproduct und krystallisirt zum grössten Theile, seiner schweren Löslichkeit in Alkohol wegen, zuerst ohne Beimengung des leichter löslichen Anilidoximamidoxims aus.

Aus den Krystallisationen, welche beide Verbindungen enthalten, lässt sich das Anilidoximamidoxim am besten auf folgende Weise isoliren: Das Gemisch beider Verbindungen wird in siedendem Alkohol gelöst und etwa ein Viertel des Volums Chloroform hinzugefügt. Nach dem Erkalten fällt das Diamidoxim ziemlich rein, in Form feiner, weisser, glänzender Blätter aus. Durch Eindampfen der davon abfiltrirten Flüssigkeit erhält man wieder ein Gemisch, dem jedoch weniger Diamidoxim beigemengt ist. Durch öfteres Wiederholen dieses Verfahrens gewinnt man schliesslich ein reines Product.

Um zu prüfen, ob das Diamidoxim durch Eindampfen mit freiem Anilin in das Anilidoximamidoxim übergeht, habe ich das reine Diamidoxim in Alkohol gelöst, überschüssiges Anilin hinzugefügt und das Gemisch längere Zeit auf 100° erwärmt. Es war keine Veränderung eingetreten. Versuche, das Diamidoxim durch mehrstündiges Kochen mit reinem Anilin und durch längeres Erhitzen auf 200° im Einschlussrohre mit demselben Körper in das Anilidoximamidoxim überzuführen, misslangen ebenfalls. Entweder gewann ich das Diamidoxim unverändert zurück oder es war anderweitige Zersetzung eingetreten. Bei dem Schmelzen des reinen Diamidoxims mit überschüssigem salzsaurem Anilin im Schwefelsäurebade tritt gegen 150° eine heftige Reaction ein, bei deren Beginn ich sofort den Kolben aus dem Bade entfernen musste. Durch Auskochen der so gewonnenen schwarzen, flockigen Masse mit siedendem Wasser und Eindampfen des Auszuges erhielt ich ein weisses Pulver, welches hauptsächlich aus Salmiak bestand. Diamidoxim war in der wässerigen Lösung dieses Pulvers durch Eisenchloridlösung nicht nachzuweisen und daher völlig zersetzt worden. Aus diesen Versuchen scheint mir mit Bestimmtheit hervorzugehen, dass das Oxalenanilidoximamidoxim sich nicht, wie früher vermuthet, indirect, sondern unter eigenartigen Bedingungen, deren Feststellung allerdings noch nicht gelungen ist, direct aus Cyananilin und Hydroxylamin bildet.

Von dem Oxalenanilidoximamidoxim habe ich die folgenden Derivate dargestellt:

Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim,

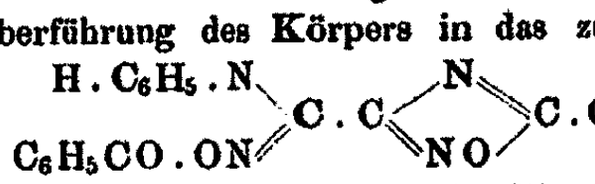
$(HC_6H_5N.)(C_6H_5.COON:)C.C(:NOCO.C_6H_5)(.NH_2)$,

entsteht, wenn 1 Mol. des Oxalenanilidoximamidoxims mit 2 Mol. Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erwärmt wird, bis die Salzsäureentwicklung aufgehört hat. Nach längerem Stehen des Reactionsproductes mit Sodalösung löst man dasselbe in verdünntem Alkohol und entfärbt die Lösung durch Kochen mit Thierkohle. Das Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim scheidet sich aus der filtrirten Lösung in Form feiner, schwach gelblich gefärbter, verfilzter Nadeln aus. Durch nochmaliges Umkrystallisiren erhält man den Körper in weissen, bei 189° schmelzenden Nadeln.

Elementaranalyse:

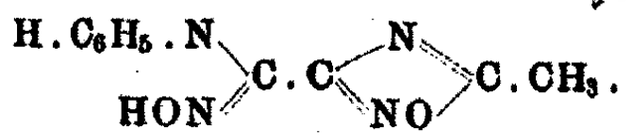
	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{22}	264	65.67	65.47	65.19	—
H_{18}	18	4.48	5.10	4.96	—
N_4	56	13.93	—	—	14.70
O_4	64	15.92	—	—	—
	402	100.00			

Der Körper ist unlöslich in Wasser und Ligroin, löslich in Alkohol, Benzol und Chloroform. Er verändert sich nicht durch kurzes Kochen mit Salzsäure. Bei dem Kochen mit Alkalilauge tritt allmählich Zersetzung ein. Behufs Ueberführung des Körpers in das zugehörige Azoxim von der Formel

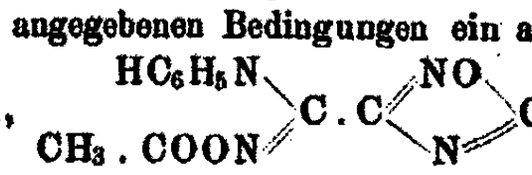


erhitzte ich denselben mehrere Stunden mit Wasser im Einschlussrohr auf 120°, ohne jedoch den gewünschten Erfolg zu erzielen. Auch durch längeres und stärkeres Erhitzen des Oxalenanilidoximamidoxims mit Benzoylchlorid erhielt ich nicht das zu erwartende Azoxim sondern eine braune, nach Benzaldehyd riechende, zähflüssige Masse, welche nicht zum Erstarren zu bringen war und aus welcher ich durch Behandlung mit Lösungsmitteln einen festen Körper nicht habe isoliren können. Die Ausbeuten an Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxim sind nicht so gut, wie man sie bei dem Benzoyliren des Oxalendiamidoxims erhält. Das Oxalenanilidoximamidoxim reagirt träger und zersetzt sich, wie aus vorstehenden Angaben ersichtlich ist, leichter als das Diamidoxim. Bei der Darstellung des Dibenzoyloxalenanilidoximamidoxims darf die Einwirkung des Säurechlorides nur eine gelinde sein, wenn man ein einigermaassen reines Product gewinnen will.

Oxalenanilidoximazoximäthenyl,



Zur Gewinnung dieses Körpers löst man das Oxalenanilidoximamidoxim in heissem Essigsäureanhydrid, filtrirt von dem nach dem Erkalten ausgeschiedenen Oxalenanilidoximazoximäthenyl ab, wäscht dasselbe wiederholt mit kaltem Wasser aus und löst es in siedendem Wasser, welchem ein wenig Alkohol hinzugefügt worden ist. Nach dem Erkalten gewinnt man das Anilidoximazoxim in Form weisser, feiner Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 172 liegt.

Die Anilidoxime geben keine Azoxime; es sollte demnach unter den oben angegebenen Bedingungen ein acetylirtes Oxalenanilidoximamidoxim,  , gebildet werden. Dieses wird voraussichtlich auch in der ersten Phase der Reaction entstehen. Die Acetylgruppe scheint darin sehr lose gebunden zu sein, da die nachstehenden, bei der Elementaranalyse erhaltenen Zahlen unzweideutig auf eine Verbindung von der unter der Ueberschrift angegebenen Formel hinweisen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{10}	120	55.06	55.16	—	—
H_{10}	10	4.58	4.89	—	—
N_4	56	25.69	—	25.72	25.70
O_2	32	14.67	—	—	—
	218	100.00			

Das Oxalenanilidoximazoximäthenyl ist fast unlöslich in kaltem, ziemlich schwer löslich in heissem Wasser. Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol und wird sowohl von Basen als auch von Säuren aufgenommen. Es ist nicht so beständig wie die aus dem Oxalendiamidoxim gewonnenen doppelten Azoxime.

Ein Mono- oder Diacetylderivat des Oxalenanilidoximamidoxims konnte selbst durch sehr gelindes Erwärmen der obigen Verbindung mit Essigsäureanhydrid nicht erhalten werden.

528. Ferd. Sembritzki: Ueber das Succinendiamidoxim und seine Derivate. [1])

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXIII; vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

Als Ausgangematerial für die Darstellung des Succinendiamidoxims diente das Aethylendicyanid.

Succinendiamidoxim,
$(H_2N.)(HON:)C.CH_2.CH_2.C(:NOH)(.NH_2)$.

Behufs Darstellung dieser Verbindung fügt man zu der alkoholischen Lösung von 1 Mol. Aethylendicyanid eine concentrirte wässerige Auflösung von 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Natriumcarbonat. Das Gemisch wird in einem gut verschlossenen Gefäss drei bis vier Tage sich selbst überlassen.

Nach Ablauf dieser Zeit hat sich am Boden des Gefässes eine Krystallmasse gebildet, welche zum grösseren Theile aus Succinendiamidoxim, zum kleineren aus Kochsalz besteht. Man filtrirt nun und lässt das Filtrat an einem mässig warmen Orte oder unter der Luftpumpe zum Theil verdunsten. Das in der Lösung noch vorhandene Diamidoxim krystallisirt dabei aus. Das Gemenge von Kochsalz und Diamidoxim kann man leicht durch kaltes Wasser, welches das Diamidoxim nicht löst, trennen. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser erhält man das Succinendiamidoxim als wasserhelle Krystalle, die bei 188° schmelzen, indem Schwärzung und Ammoniakentwickelung eintritt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_4	48	32.88	33.03	—
H_{10}	10	6.85	7.16	—
N_4	56	38.35	—	38.05
O_2	32	21.92	—	—
	146	100.00.		

Das Succinendiamidoxim löst sich in heissem Wasser; es ist schwer löslich in heissem Alkohol und unlöslich in Aether, Aceton, Chloroform, Benzol und Ligroin. Es besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften und bildet daher mit Säuren und Basen Salze. Es stellte sich jedoch bei der Analyse der Salze heraus, dass bei der Einwirkung sowohl von Säuren als auch von Basen auf das Succinendiamidoxim gewöhnlich Gemenge von einfachen und doppelten Salzen

[1]) Auszug aus der im Winter-Semester 1887/88 der philosophischen Facultät der Universität Berlin unterbreiteten Inaugural-Dissertation.

entstehen, deren Bildung leicht verständlich ist, wenn man sich daran erinnert, dass im Molekül eines Diamidoxims die Gruppe .C(:NOH)(.NH_2) zweimal vorkommt. Das salzsaure Salz ist weiss, löst sich in absolutem Alkohol und ist mit absolutem Aether fällbar. Das Kupfersalz ist hellgrün. Das Silbersalz, das bei der Fällung rein weiss ist, färbt sich am Lichte sofort dunkler und wird beim Erwärmen vollständig reducirt, indem sich an den Wandungen der Probirröhre ein Silberspiegel absetzt. Mit Eisenchlorid erhält man eine rothbraune Färbung, und mit Fehling'scher Lösung den charakteristischen schmutzig grünen Kupferniederschlag der Amidoxime.

Hr. Dr. A. Fock ist so liebenswürdig gewesen, das Succinendiamidoxim auf seine krystallographischen Eigenschaften hin zu untersuchen; er macht über die Ergebnisse der von ihm angestellten Versuche die folgenden Angaben:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.2744 : 1 : 0.9269.$

$\beta = 79^0\,50'.$

Beobachtete Formen:

$a = (100)$, $m = (120)$, $c = (001)$, $r = (\bar{1}01)$ und $q = (011)$.

Kleine farblose Krystalle, meist kurz prismatisch, häufig auch tafelförmig nach dem Orthopinakoïd oder nach einer Prismenfläche.

Von den Endflächen herrschte das Hemidoma r stets vor, während die Basis ohne Ausnahme nur untergeordnet auftrat.

		Beobachtet	Berechnet
m : m	= 120 : $\bar{1}$20	= 43° 28′	—
a : c	= 100 : 001	= 79° 50′	—
a : r	= $\bar{1}$00 : $\bar{1}$01	= 60° 46′	—
q : c	= 011 : 001	= 42° 30′	42° 23′
q : a	= 011 : 100	= 82° 21′	82° 30′
c : m	= 001 : 120	= 86° 30′	86° 15′
r : m	= $\bar{1}$01 : $\bar{1}$20	= 79° 46′	79° 35′
q : r	= 011 : $\bar{1}$01	= —	73° 22′
q : m	= 011 : 120	= 47° 17′	47° 29′
q : m	= 011 : $\bar{1}$20	= 54° 53′	54° 36′

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Orthopinakoïd a.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht durchführbar.

Dibenzoylsuccinendiamidoxim,
$(H_2N.)(C_6H_5COON:)C.CH_2.CH_2.C(:NOCOC_6H_5)(.NH_2)$.

Zur Darstellung des Benzoylderivates des Succinendiamidoxims löst man letzteres in der berechneten Menge Natronlauge und setzt äquivalente Gewichtstheile Benzoylchlorid hinzu.

Es bildet sich sofort ein grobkörniger, weisser Niederschlag. Man schüttelt eine Zeit lang tüchtig, bis sich der Benzoylkörper schnell in Gestalt kleiner Kügelchen am Boden des Gefässes absetzt und der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist. Man filtrirt, trocknet den Niederschlag und krystallisirt, um ihn ganz rein zu erhalten, aus siedendem Amylalkohol um. Beim Erkalten des Alkohols fällt das Benzoylderivat sofort in Gestalt kleiner, weisser Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 192° liegt, aus.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{18}	216	61.02	61.04	—
H_{18}	18	5.09	5.11	—
N_4	56	15.81	—	16.01
O_4	64	18.08	—	—
	354	100.00		

Das Dibenzoylsuccinendiamidoxim löst sich nicht in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol, Ligroïn und Aceton, dagegen wird es von siedendem Amylalkohol leicht in Lösung gebracht. Mit Säuren und Alkalien verbindet es sich nicht.

Succinendiazoximdibenzenyl,

Die gebräuchlichen Darstellungsweisen der Azoxime aus den benzoylirten Amidoximen durch Behandlung der letzteren mit Wasserdampf oder concentrirter Schwefelsäure oder durch Erhitzen derselben über ihren Schmelzpunkt führten zu keinem Resultate. Wasserdampf von 100° lässt die Substanz unverändert und beim Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure erhielt ich nur Benzoësäure. Auch konnte ich den Benzoylkörper nicht über seinen Schmelzpunkt erhitzen, da sofort Zersetzung eintrat. Ich stellte nun einen anderen Versuch an, um zum Ziele zu gelangen. Ich schloss das Dibenzoylsuccinendiamidoxim mit Wasser in ein Rohr ein und erwärmte etwa 5 Stunden lang auf 150—160°. Nach dieser Zeit fand ich den ursprünglichen Körper verändert. Schon das Aussehen der Substanz liess eine Umwandlung vermuthen, denn an den Glaswandungen hatten sich nadelförmige Krystalle abgesetzt.

Diese Krystalle wurden auf ein Filter gebracht, nach dem Trocknen in Benzol gelöst und mit Ligroin gefällt. Der so erhaltene Körper, der zwischen 158 und 159° schmilzt, erwies sich durch die Analyse als das gesuchte Diazoxim.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{18}	216	67.92	67.93	—
H_{14}	14	4.40	4.56	—
N_4	56	17.61	—	17.46
O_2	32	10.07	—	—
	318	100.00		

Das Succinendiazoximdibenzenyl ist löslich in Benzol und heissem Alkohol, schwer löslich in Aether. Es löst sich nicht in Wasser, kaltem Alkohol, Ligroin und Chloroform.

Diacetylsuccinendiamidoxim,

$(H_2N.)(CH_3.CO.ON:)C.CH_2.CH_2.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$.

Bringt man zu dem feingepulverten Succinendiamidoxim Essigsäureanhydrid, so erwärmt sich das Gemenge und wird, wenn nicht zu viel Essigsäureanhydrid angewendet wurde, fest.

Man setzt Wasser hinzu und neutralisirt die bei der Reaction gebildete Essigsäure mit kohlensaurem Natrium. Die abgeschiedene Substanz wird abfiltrirt und aus heissem absolutem Alkohol umkrystallisirt. Das Acetylderivat bildet weisse Krystalle in Form von Schuppen, die zwischen 167 und 168° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	41.74	41.91	—
H_{14}	14	6.09	6.40	—
N_4	56	24.35	—	24.56
O_4	64	27.82	—	—
	230	100.00		

Das Diacetylsuccinendiamidoxim löst sich in heissem Wasser und heissem Alkohol und ist unlöslich in Aether, Benzol und Ligroin. Von Alkalien wird es nicht aufgenommen, dagegen verbindet es sich mit Säuren.

Auch bei diesem Körper bin ich durch die Güte des Hrn. Dr. A. Fock in der Lage, die krystallographischen Eigenschaften veröffentlichen zu können.

Krystallform: monosymmetrisch.

$a : b : c = 1.2998 : 1 : 0.9105.$

$\beta = 82^0\ 58'.$

Beobachtete Formen:

$r = (\bar{1}01)$, $s = (101)$, $a = (100)$, $q = (011)$ und $m = (110)$.

Farblose dünne Blättchen von 1—2 mm Grösse und recht unvollkommener Ausbildung der Flächen. Meist tafelförmig nach r $(\bar{1}01)$, seltener nach s (101). Die Krystallwinkel zeigten ein erhebliches Schwanken, besonders die Winkel der Querflächen, welche um 2—3° abweichende Werthe ergaben. Von den Endflächen war meist das Doma (011) ausgebildet, während das Prisma nur an einigen wenigen Individuen auftrat. Krystalle häufig Zwillinge nach dem Hemidoma r $(\bar{1}01)$.

	Beobachtet	Berechnet
$q : q = 011 : 01\bar{1}$	$= 95^0\ 48'$	—
$q : r = 011 : \bar{1}01$	$= 53^0\ 48'$	—
$q : s = 011 : 101$	$= 51^0\ 20'$	—
$q : a = 011 : 100$	$= 84^0\ 55'$	$84^0\ 47'$
$r : s = \bar{1}01 : 101$	$= 69^0\ 39'$	$69^0\ 53'$
$r : a = \bar{1}01 : \bar{1}00$	$= 60^0\ 10'$	$59^0\ 47'$
$s : a = 101 : 100$	$= 50^0\ 10'$	$50^0\ 20'$
$m : m = 110 : \bar{1}10$	$=$ —	$75^0\ 36'$
$r : m = \bar{1}01 : \bar{1}10$	$= 72^0\ —'$	$72^0\ 2'$
$s : m = 101 : 110$	$= 66^0\ 43'$	$66^0\ 58'$

Spaltbarkeit vollkommen nach r $(\bar{1}01)$.

Nähere optische Untersuchung wegen der Unvollkommenheit des Materials nicht ausführbar.

Das Diacetylsuccinendiamidoxim in das correspondirende Diazoxim umzuwandeln, ist mir nicht gelungen, da sich obiger Körper beim Kochen mit Wasser unter Bildung von Essigsäure zersetzt und ebenso durch concentrirte Schwefelsäure zerstört wird. Auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat gelangte ich nicht zum Ziele.

Succinendiamidoximdiäthyläther,
$(H_2N.)(C_2H_5ON:)C.CH_2.CH_2.C(:NOC_2H_5)(.NH_2)$.

Wenn man die alkoholische Lösung äquivalenter Mengen von Succinendiamidoxim, Natriumalkoholat und Jodäthyl einige Stunden am Rückflusskühler digerirt und die Flüssigkeit alsdann unter öfterem

Wasserzusatz auf dem Wasserbade einengt, so scheidet sich beim Erkalten der Flüssigkeit der Diäthyläther des Succinendiamidoxims als feste Krystallmasse aus.

Man saugt die Krystalle ab, trocknet sie im Exsiccator, löst in Benzol und fällt mit Ligroin. Der Succinendiamidoximdiäthyläther bildet weisse Nadeln, die bei 119° schmelzen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	47.53	47.42	—
H_{18}	18	8.91	8.96	—
N_4	56	27.72	—	27.43
O_2	32	15.84	—	—
	202	100.00		

Der Succinendiamidoximdiäthyläther ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, heissem Benzol und heissem Amylalkohol, dagegen unlöslich in Ligroin, und dadurch aus der Benzollösung fällbar. Er löst sich ferner in Säuren und nicht in Alkalien.

Succinendiuramidoxim,
$(H_2N.CO.HN.)(HON:)C.CH_2.CH_2.C(:NOH)(.NH.CO.NH_2)$.

Dieses Additionsproduct des Diamidoxims und der Elemente der Cyansäure erhält man mit Leichtigkeit, wenn man äquivalente Mengen salzsauren Diamidoxims und Kaliumcyanats in concentrirter wässeriger Lösung auf einander wirken lässt. Schon bei gewöhnlicher Temperatur fällt alsbald das Succinendiuramidoxim als weisser Niederschlag aus. Man reinigt den Körper durch Krystallisation aus heissem Wasser, aus welchem er sich beim Erkalten vollständig abscheidet.

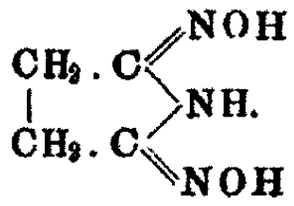
Das Succinendiuramidoxim bildet schön ausgeprägte Nadeln, welche Krystallwasser einschliessen, das bei 100—105° entweicht. Höher darf man die Temperatur nicht steigern, da sich der Körper sonst unter leichter Bräunung zersetzt. Es ist mir nicht gelungen, eine genaue Wasserbestimmung auszuführen, da den Krystallen nach dem Trocknen an der Luft stets etwas Feuchtigkeit noch anhaftet, während sie im Exsiccator schon einen Theil ihres Krystallwassers verlieren. Ich erhielt stets Werthe, die etwas geringer oder höher waren, als die theoretischen, auf 2 Moleküle Wasser berechneten, je nachdem ich den Körper über Schwefelsäure oder an der Luft getrocknet hatte. Indess waren die Unterschiede gerade nicht sehr erheblich, da ich bei einem Versuche anstatt 13.43 pCt. (Theorie) 13.72 pCt., bei einem andern 13.15 pCt. erhielt, so dass die Annahme wohl berechtigt erscheint: das Succinendiuramidoxim krystallisire mit 2 Molekülen Wasser.

Elementaranalyse der wasserfreien Verbindung:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_6	72	31.03	31.25	—
H_{12}	12	5.17	5.26	—
N_6	84	36.21	—	36.05
O_4	64	27.59	—	—
	232	100.00		

Das Diuramidoxim schmilzt im reinen und wasserfreien Zustande bei 163.5° unter Zersetzung und Bräunung. Es ist löslich in heissem Wasser, dagegen nicht löslich in kaltem Wasser, Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Mit Säuren geht es leicht Verbindungen ein, während es sich nur schwierig in kalten Alkalien lösen lässt.

Succinenimidodioxim,



Bei der Einwirkung von 2 Molekülen Hydroxylamin auf 1 Molekül Aethylendicyanid wird nicht ausschliesslich Succinendiamidoxim, sondern daneben immer eine davon verschiedene zweite Verbindung gebildet, welche sich aus der Mutterlauge des Diamidoxims bei langsamem Verdunsten der Flüssigkeit in wasserhellen Prismen abscheidet. Die Ausbeute an der neuen Verbindung ist gering, wenn man, wie für die Darstellung des Diamidoxims angegeben, die Einwirkung des Hydroxylamins auf Aethylendicyanid bei gewöhnlicher Temperatur erfolgen lässt; die neue Verbindung wird aber ausschliesslich erhalten, wenn man das Reactionsgemisch mehrere Tage bei 60—70° digerirt. Sie scheidet sich gemengt mit Kochsalz ab, wenn man die Lösung eindampft. Letzteres ist davon durch Digeriren mit kaltem Wasser leicht zu trennen. Die neue Verbindung entsteht aus dem Succinendiamidoxim, indem sich aus dem Molekül desselben 1 Molekül Ammoniak abspaltet; sie ist nach den damit angestellten Versuchen unzweifelhaft nach der obigen Formel zusammengesetzt, weshalb ich sie als Succinenimidodioxim bezeichnet habe.

Die Eigenschaften des Succinenimidodioxims sind denen des Succinendiamidoxims ähnlich. Der zuerst genannte Körper verbindet sich ebenfalls mit Alkalien und Säuren leicht und giebt ein gut charakterisirtes Kupfer- und Silbersalz. Das letztere ist allerdings von dem Silbersalze des Succinendiamidoxims verschieden; denn während dieses schon in der Kälte reducirt wird, kann man die Silberverbindung des

Imidodioxime kochen, ohne dass Zersetzung eintritt. Das Succinenimidodioxim krystallisirt mit 2 Mol. Krystallwasser, welche leicht, d. h. schon im Exsiccator und beim Liegen an der Luft abgegeben werden. Ein Versuch ergab 22.15 pCt. Wasser, während die Theorie 21.82 pCt. Wasser erfordert. Durch Trocknen bei 100° wird das Krystallwasser schnell und vollständig ausgetrieben.

Elementaranalyse der krystallwasserfreien Verbindung:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_4	48	37.20	37.51	—
H_7	7	5.43	5.78	—
N_3	42	32.56	—	32.38
O_2	32	24.81	—	—
	129	100.00		

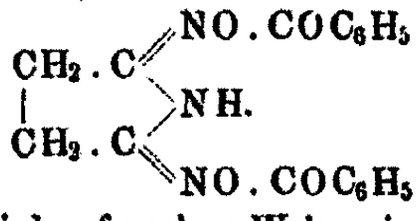
Die Lösungsverhältnisse des Succinenimidodioxims gleichen denen des Succinendiamidoxims. Die erstere Verbindung ist wie die letztere löslich in heissem Wasser und krystallisirt aus kaltem aus; sie ist unlöslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin und Chloroform. Löst man das Succinenimidodioxim in Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit zuerst blau; die blaue Farbe geht nach kurzer Zeit in eine grüne über. Besonders charakteristisch tritt diese Färbung in alkoholischer Lösung hervor.

Eisenchlorid bringt in Lösungen des Succinenimidodioxims eine dunkelviolette Färbung hervor. Das Kupfersalz des Körpers ist schmutzig grün. Das Silbersalz, das in concentrirten Lösungen sofort als weisse Masse zu Boden sinkt in verdünnteren in Gestalt kleiner perlmutterglänzender Blättchen erscheint, wird beim Erhitzen unter plötzlicher Verpuffung zersetzt, indem metallisches Silber hinterbleibt.

Das Silbersalz bildet sich allem Anschein nach, indem die zwei Wasserstoffatome der beiden Oximidogruppen durch Silber ersetzt werden.

Ber. für $C_4H_5N_3O_2Ag_2$		Gefunden
Ag	62.97	62.72 pCt.

Dibenzoylsuccinenimidodioxim.



Dieser Körper wird auf analoge Weise wie das Dibenzoylsuccinendiamidoxim durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die alkalische Lösung von Succinenimidodioxim dargestellt. Das Succinenimidodioxim löst sich, wie schon bemerkt, in Natronlauge mit blauer Farbe. Dieselbe verschwindet schnell auf Zusatz von Benzoylchlorid. Der ent-

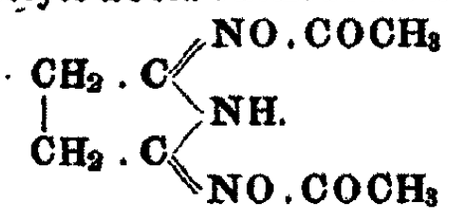
standene, feinzerriebene Niederschlag wird mit verdünntem Ammoniak etwa 12 Stunden stehen gelassen, um die beim Benzoyliren als Nebenproduct entstandene Benzoësäure zu entfernen. Man saugt hierauf ab, trocknet, löst in Benzol und fällt mit Ligroin. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhält man weisse Krystalle, welche zwischen 187° und 189° niederschmelzen, schon kurz vorher aber unter Schwärzung zusammensintern.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{18}	216	64.10	63.98	—
H_{15}	15	4.45	4.47	—
N_3	42	12.46	—	12.25
O_4	64	18.99	—	—
	337	100.00		

Das Dibenzoylsuccinenimidodioxim löst sich in Benzol und heissem Alkohol und ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Ligroin und Chloroform. Es verbindet sich nicht mit Säuren, löst sich dagegen unter Zersetzung beim Erhitzen in Alkalien.

Diacetylsuccinenimidodioxim.



Mischt man fein gepulvertes und bei 100° C. getrocknetes Succinenimidodioxim mit Essigsäureanhydrid, so findet unter Erwärmung eine Reaction statt.

Hat man nicht zuviel Essigsäureanhydrid angewandt, so erstarrt die Masse beim Erkalten. Man verjagt das überschüssige Essigsäureanhydrid und die bei der Reaction gebildete Essigsäure durch Trocknen bei 100°, löst die Substanz in möglichst wenig Chloroform, fällt mit Ligroin und erhält so ein schön weisses Krystallpulver, dass bei 170—171° schmilzt. Es ist nach einmaligem Umkrystallisiren vollkommen rein, und gelangt man bei genauem Arbeiten zu fast quantitativen Ausbeuten.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_6	96	45.07	45.04	—
H_{11}	11	5.16	5.21	—
N_3	42	19.72	—	19.70
O_4	64	30.05	—	—
	213	100.00		

Diacetylsuccinenimidodioxim löst sich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, ist schwerlöslich in Benzol und unlöslich in Ligroin.

Endlich habe ich die Einwirkung von Kaliumcyanat auf salzsaures Imidodioxim untersucht. Ich habe indessen trotz mannichfach abgeänderten Versuchsbedingungen eine Vereinigung nicht erzielen können; ein neuer Beweis dafür, dass bei der Vereinigung von Cyansäure mit Amidoximen und Diamidoximen die Amido- und nicht die Oximido-Gruppen in Reaction treten.

---

529. J. Biedermann: Ueber Glutarendiamidoxim und Abkömmlinge desselben.

Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die im Nachstehenden beschriebenen Versuche diente das Trimethylendicyanid, bei dessen Darstellung man zweckmässig die folgenden Bedingungen innehält:

Man digerirt Trimethylenbromid, in der fünffachen Menge 96procentigem Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der äquivalenten Menge fein gepulverten Cyankaliums etwa 8 Stunden lang auf dem Wasserbad am Rückflusskühler, filtrirt nach dem Erkaltem von dem ausgeschiedenen Bromkalium und destillirt den Alkohol bis auf $^1/_6$ seines Volums ab. Da Trimethylendicyanid von einer Mischung gleicher Theile Alkohol und Aether sehr leicht aufgenommen wird, so setzt man das gleiche Volum Aether hinzu, schüttelt häufig durch und scheidet schliesslich die alkoholisch-ätherische Lösung von der wässerigen. Nach dem Verjagen des Aetheralkohols erhält man eine schwach gelbgefärbte Flüssigkeit, welche das gebildete Trimethylendicyanid darstellt. Da sich dasselbe bei gewöhnlichem Druck nur unter theilweiser Zersetzung destilliren lässt, so empfiehlt es sich, die Destillation namentlich grösserer Mengen im luftverdünnten Raume vorzunehmen. Man erhält so ein farbloses, reines Destillat.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Trimethylencyanid.

Digerirt man äquivalente Mengen Hydroxylaminchlorhydrat, Natriumcarbonat und Trimethylendicyanid in alkoholisch-wässeriger Lösung in Verschlussflaschen etwa 10 Stunden lang bei einer 60—70° C.

nicht übersteigenden Temperatur, so bilden sich zwei neue Verbindungen, von denen die eine beim Erkalten der Lösung theilweise als ein aus wohlausgebildeten, bei 233° schmelzenden Nadeln bestehender Niederschlag sich ausscheidet, während der grössere Theil derselben Substanz zusammen mit der zweiten Verbindung in Lösung bleibt. Man dampft die Mutterlauge auf dem Wasserbade zur völligen Trockniss, extrahirt den Rückstand mit kochendem Wasser, filtrirt, lässt erkalten und dampft die von den ausgeschiedenen wiederum bei 233° schmelzenden Krystallen abfiltrirte Lösung von Neuem zur Trockne ein. Dieser Rückstand enthält Kochsalz, kleine Mengen des bei 233° schmelzenden Körpers und die zweite von dieser völlig verschiedene Verbindung. Die letztere wird dem staubtrocknen Rückstand mit heissem, absolutem Alkohol entzogen. Man verjagt den Alkohol, nimmt den Rückstand in möglichst wenig heissem Choroform auf und fällt mit Ligroin. So wird ein feines, weisses Krystallmehl gewonnen, welches durch mehrmaliges Lösen in Chloroform und Fällen mit Ligroin gereinigt wird, in reinem Zustande bei 193° zu einer klaren Flüssigkeit schmilzt und sich erst bei höherer Temperatur zersetzt.

Die bei 233° schmelzende Verbindung ist Glutarendiamidoxim und die bei 193° schmelzende Substanz Glutarenimidodioxim. Beide entstehen immer gleichzeitig, mag man nun die Einwirkung des Hydroxylamins auf Trimethylendicyanid während längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur oder kürzere Zeit in der Wärme stattfinden lassen; die Hauptmenge des Trimethylendicyanids wird immer in Glutarenimidodioxim und nur der kleinere Theil in Glutarendiamidoxim umgewandelt.

Glutarendiamidoxim,
$(H_2N.)(HON:)C.CH_2.CH_2.CH_2.C(:NOH)(.NH_2)$.

Das auf die angegebene Weise dargestellte, bei 233° schmelzende Glutarendiamidoxim bildet, aus wenig Wasser umkrystallisirt, schön ausgebildete, glänzende Prismen, welche 1 Molekül Krystallwasser enthalten. Es ist leicht löslich in heissem Wasser und Alkohol, schwerer löslich in Aether und Chloroform; es wird schwierig von Benzol und Ligroin aufgenommen. Es löst sich sowohl in Säuren als auch in Basen und fällt aus diesen Lösungen beim genauen Neutralisiren wieder aus. Fehling'sche Lösung erzeugt in der wässerigen Lösung des Glutarendiamidoxims den für die Amidoxime charakteristischen, schmutzig-grünen Niederschlag. Salpetersaure Silberlösung ruft eine rein weisse Fällung hervor, die sich jedoch am Licht sofort dunkel färbt und beim Erwärmen unter Bildung eines Silberspiegels völlig reducirt wird. Auf Zusatz von Eisenchlorid tritt eine rothbraune Färbung ein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_5	60	37.50	37.36	—
H_{12}	12	7.50	7.77	—
N_4	56	35.00	—	35.29
O_2	32	20.00	—	—
	160	100.00		

Die Krystallwasserbestimmung lieferte folgenden Werth:

Ber. für $C_5H_{12}N_4O_2 + H_2O$		Gefunden
H_2O	10.11	10.41 pCt.

Diacetylglutarendiamidoxim,

$(H_2N).(CH_3COON:)C.CH_2.CH_2.CH_2.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$.

Zur Darstellung dieses Körpers übergiesst man das getrocknete und fein gepulverte Glutarendiamidoxim mit einem sehr geringen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid. Es löst sich dabei unter Wärmeentwickelung auf, und das Reactionsproduct erstarrt nach dem Erkalten zu einer weissen Masse, falls nicht zu viel Essigsäureanhydrid in Anwendung gebracht worden ist. Die getrocknete Krystallmasse wird am vortheilhaftesten aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt. Es empfiehlt sich, diese Reinigungsmethode zwei- bis dreimal zu wiederholen, um ein analysenreines Product zu erhalten. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung in feinen, weissen Nadeln; ihr Schmelzpunkt liegt bei 115° C.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	44.26	44.10	—
H_{16}	16	6.55	6.79	—
N_4	56	22.95	—	23.42
O_4	64	26.24	—	—
	244	100.00		

Das Diacetylglutarendiamidoxim ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, von Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin wird es nicht aufgenommen.

Glutarendiazoximdiäthenyl,

Die soeben beschriebene Verbindung geht unter dem Einflusse von Wasserdampf sowie bei dem Erhitzen über ihren Schmelzpunkt leicht in das entsprechende Diazoxim über. Am einfachsten gelangt man dazu, indem man das Glutarendiamidoxim in Essigsäureanhydrid kochend auflöst und die Flüssigkeit einige Zeit im Sieden erhält.

Man engt dann die Lösung ein, nimmt die ausgeschiedene Krystallmasse in Benzol auf und fällt mit Ligroin. Auf diese Weise gewinnt man feine, weisse Krystallnädelchen, welche bei 138—139° schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	51.92	51.78	—
H_{12}	12	5.76	5.89	—
N_4	56	26.93	—	27.23
O_2	32	15.39	—	—
	208	100.00		

Will man das Glutarendiazoximdiäthenyl aus dem Diacetylglutarendiamidoxim durch Kochen mit Wasser gewinnen, so erhält man nur geringe Ausbeuten, etwa 2 pCt. der von der Theorie angezeigten Menge, da sich dabei die Verbindung grossentheils in anderer Weise zersetzt. Das Glutarendiazoximdiäthenyl ist in siedendem Alkohol und Benzol löslich, nahezu unlöslich dagegen in Ligroïn und Chloroform.

Glutarenimidodioxim,

$$(HO\,N{:})C\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,C(:NOH)$$
$$\qquad\qquad\quad |\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-NH\!\!-\!\!-\!\!-\!\!-|$$

Von den beiden bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Trimethylendicyanid nebeneinander entstehenden Verbindungen ist, wie schon bemerkt, die bei 193° schmelzende Glutarenimidodioxim. Dasselbe löst sich in kochendem Wasser und krystallisirt beim Erkalten wieder aus, während es in Alkohol, Aether, Chloroform sehr schwer, in Benzol und Ligroin fast unlöslich ist. Es besitzt im Allgemeinen die den Amidoximen eigenthümlichen Eigenschaften; es löst sich leicht in Säuren und Alkalien, giebt mit Eisenchlorid eine rothviolette Färbung und erzeugt mit Fehling'scher Lösung den charakteristischen schmutzig-grünen Kupferniederschlag. Bei dem Hinzufügen von Silbernitrat zu der Lösung des Glutarenimidodioxims entsteht ein weisser Niederschlag, welcher sich beim Erhitzen schwärzt, dabei aber nicht, wie die Silberverbindungen anderer Amidoxime, Spiegelbildung veranlasst.

Die Analyse ergab folgende Zahlen, welche zeigen, dass nur 1 Atom Silber in die Verbindung eingetreten ist:

Ber. für $C_5H_8N_3O_2Ag$		Gefunden
Ag	43.20	43.34 pCt.

Fügt man Pikrinsäure zu der alkoholischen Lösung von Glutarenimidodioxim, so entsteht sofort ein körniger, gelbgefärbter Niederschlag, welcher, aus wenig Alkohol umkrystallisirt, prachtvolle, gelbgefärbte, unter Zersetzung bei 175° schmelzende Nadeln liefert. Mit Salzsäure bildet das Glutarenimidodioxim ein Salz, welches durch

Auflösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether in schneeweissen Nadeln erhalten wird.

Elementaranalyse des Glutarenimidodioxims:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_5	60	41.96	42.19	41.83	—	—
H_9	9	6.29	6.77	6.50	—	—
N_3	42	29.38	—	—	29.73	29.52
O_2	32	22.37	—	—	—	—
	143	100.00				

Diacetylglutarenimidodioxim,

$$(CH_3 . CO . ON:)C . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C(:NOCOCH_3)$$
$$\text{|}\!\text{———}NH\text{———}\!\text{|}$$

erhält man leicht, wenn man bei 100° getrocknetes, fein zerriebenes Glutarenimidodioxim in überschüssigem Essigsäureanhydrid heiss löst, die Lösung auf dem Wasserbade zur Trockne eindampft, den Rückstand in möglichst wenig Chloroform löst und diese Lösung mit Ligroin versetzt. Das Diacetylglutarenimidodioxim wird so als weisses, bei 127° schmelzendes Krystallpulver gefällt.

	Theorie		Versuch I.	II.
C_9	108	47.57	47.56	—
H_{13}	13	5.72	5.73	—
N_3	42	18.51	—	18.72
O_4	64	28.20	—	—
	227	100.00		

Das Diacetylglutarenimidodioxim ist leicht löslich in Wasser, Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Benzol und nahezu unlöslich in Ligroin. Von Säuren wie auch von Alkalien wird die Verbindung leicht aufgenommen.

Dibenzoylglutarenimidodioxim,

$$(C_6H_5 . COON:)C . CH_2 . CH_2 . CH_2 . C(:NOCO . C_6H_5)$$
$$\text{|}\!\text{———}NH\text{———}\!\text{|}$$

erhält man als weisses Krystallpulver, wenn man nach der Baumann'schen Methode eine alkalische Lösung des Glutarenimidodioxims mit Benzoylchlorid behandelt.

Um die bei der Reaction gebildete Benzoësäure zu eliminiren, lässt man den entstandenen Niederschlag mehrere Stunden lang mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit in Berührung, filtrirt, nimmt den getrockneten Rückstand in siedendem Benzol auf und versetzt das heisse Filtrat vorsichtig mit Ligroin. Beim Erkalten scheiden sich

dann weisse, zu Sternen gruppirte Nadeln ab, welche zwischen 179—180° C. schmelzen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{19}	228	64.95	64.79	—
H_{17}	17	4.84	4.97	—
N_3	42	11.97	—	12.06
O_4	64	18.24	—	—
	351	100.00		

Das Dibenzoylglutarenimidodioxim ist fast unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin, löslich dagegen in heissem Alkohol und Benzol.

Umwandlungsproduct aus γ-Cyanbutenylamidoxim.

Wenn man auf Trimethylendicyanid (1 Mol.) bei gewöhnlicher Temperatur und sonst unter den früher angegebenen Bedingungen an Stelle von 2 Mol. Hydroxylamin nur 1 Mol. Hydroxylamin einwirken lässt, so sollte gemäss der Gleichung:

$$CN.CH_2.CH_2.CH_2.CN + H_2N.OH = CN.CH_2.CH_2.CH_2.C(:NOH)(.NH_2)$$

γ-Cyanbutenylamidoxim entstehen. In der That erhält man dabei neben kleinen Mengen von Glutarenimidodioxim eine Verbindung, deren procentische Zusammensetzung der des γ-Cyanbutenylamidoxims $C_5H_9N_3O$ entspricht, die aber nicht wie die Amidoxime saure und basische Eigenschaften, sondern nur basische Eigenschaften besitzt und deren Unlöslichkeit in Alkalilauge eine Abtrennung derselben von dem gleichzeitig gebildeten Glutarenimidodioxim gestattet.

Die neue Verbindung ist in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich, Aether, Chloroform, Benzol und Ligroin nehmen dagegen nur Spuren davon auf. Beim Umkrystallisiren aus wenig Wasser oder Alkohol erhält man sie in weissen Nadeln, welche bei 103° zu einer klaren, bei Steigerung der Temperatur sich zersetzenden Flüssigkeit schmelzen. Eisenchlorid färbt wässerige Lösungen der Verbindung roth, aber weder Fehling'sche Lösung, noch Silbernitrat, noch Bleiacetat rufen darin, wie in Lösungen der Amidoxime, Fällungen hervor.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.	Versuch IV.
C_5	60	47.24	46.97	47.12	—	—
H_9	9	7.09	7.38	7.30	—	—
N_3	42	33.18	—	—	33.54	33.39
O	16	12.59	—	—	—	—
	127	100.00				

Es ist kaum zu bezweifeln, dass der Körper aus dem in der ersten Phase der Reaction gebildeten γ-Cyanbutenylamidoxim entsteht, indem die Elemente der im Molekül dieser Verbindung vorhandenen Gruppen: CN und $C(:NOH)(.NH_2)$ mit einander in Wechselwirkung treten, wodurch voraussichtlich die Bildung einer Verbindung mit einem geschlossenen Atomring veranlasst wird, wie dies Hr. Prof. Tiemann in den einleitenden Bemerkungen zu den Mittheilungen über Diamidoxime und Diazoxime näher erläutert hat.

Ich bemühe mich, durch weitere Versuche die chemische Constitution der zuletzt beschriebenen Verbindung völlig aufzuklären.

---

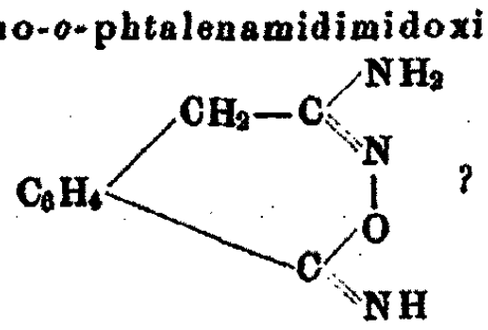
530. Georg Eichelbaum: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzylcyanid.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXVI; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Wenn man eine in bekannter Weise aus Hydroxylaminchlorhydrat und Natriumcarbonat bereitete alkoholische Lösung von Hydroxylamin auf *o*-Cyanbenzylcyanid einwirken lässt, so addirt sich, wie immer man die Mengenverhältnisse wählt, nur 1 Mol. Hydroxylamin an 1 Mol. *o*-Cyanbenzylcyanid. Die entstandene Verbindung verhält sich nicht wie ein eigentliches Amidoxim, sondern ähnlich wie die in der vorstehenden Mittheilung von J. Biedermann beschriebene, durch Wechselwirkung zwischen 1 Mol. Trimethylendicyanid und 1 Mol. Hydroxylamin erhaltene Substanz. Sie ist allem Anschein nach ein analog constituirtes Umwandlungsproduct des in der ersten Phase der Reaction gebildeten *o*-Cyanphenyläthenylamidoxims $N\overset{3}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2.C(:NOH)(.NH_2)$.

Umwandlungsproduct aus *o*-Cyanphenyläthenylamidoxim.

Homo-*o*-phtalenamidimidoxim,



Dasselbe erhält man am leichtesten, indem man eine alkoholische Lösung von *o*-Cyanbenzylcyanid (1 Mol.) und Hydroxylamin (etwas

mehr als 1 Mol.) an einem vor Sonnenstrahlen geschützten Orte mehrere Tage sich selbst überlässt. Directe starke Belichtung bewirkt nämlich die Bildung farbiger Zersetzungsproducte. Hält man das Licht genügend ab, so bleibt die Flüssigkeit gelb. Sie setzt nach einiger Zeit Krystalle ab, deren Menge sich allmählich vermehrt und welche aus der durch Anlagerung von Hydroxylamin an *o*-Cyanbenzylcyanid gebildeten Verbindung bestehen. Nach vier- bis fünftägigem Stehen filtrirt man und gewinnt durch Abdampfen des Alkohols aus der Mutterlauge noch weitere Mengen von dem Reactionsproduct. Dieses wird in schneeweissen, langen Nadeln erhalten, wenn man es unter Zusatz von etwas Thierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Der Körper ist nach der Formel $C_9H_9N_3O + 2H_2O$ zusammengesetzt. Die beiden Moleküle Wasser sind darin als Krystallwasser enthalten. Die Verbindung schmilzt bei 95° im Krystallwasser, verliert dasselbe vollständig durch Trocknen bei 100—110°, erstarrt dabei wieder und schmilzt im krystallwasserfreien Zustande bei 158°.

Elementaranalyse der krystallwasserhaltigen Substanz:

	Berechnet auf $C_9H_9N_3O + 2H_2O$		Gefunden	
C_9	108	51.18	51.26	—
H_{13}	13	6.16	6.40	—
N_3	42	19.90	—	19.98
O_3	48	22.76	—	—
	211	100.00		

Wasserbestimmung durch Trocknen bei 100—110°.

Berechnet auf $C_9H_9N_3O + 2H_2O$	Gefunden
16.70	16.58 pCt.

Die Verbindung hat mithin die procentische Zusammensetzung des *o*-Cyanphenyläthenylamidoxims, aber sie kann kein Amidoxim sein, da sie nicht gleichzeitig saure und basische Eigenschaften, sondern nur basische Eigenschaften zeigt. Sie kann aus dem zunächst gebildeten *o*-Cyanphenyläthenylamidoxim nur entstanden sein, indem die im Molekül dieser Verbindung vorhandenen Gruppen CN und $C(:NOH)(.NH_2)$ in Wechselwirkung miteinander getreten sind, und die Elemente derselben sich theilweise umgelagert haben. Berücksichtigt man, dass die sauren Eigenschaften der Amidoxime durch die Oximidgruppe bedingt werden und dass die sauren Eigenschaften bei der Umlagerung des *o*-Cyanphenyläthenylamidoxims in die neue Verbindung verloren gegangen sind, so gelangt man für die letztere zu der oben angeführten Constitutionsformel, der entsprechend sie als Homo-*o*-phtalenamidimidoxim bezeichnet werden muss.

Die bislang studirten Umsetzungen des Körpers stehen mit dieser Auffassung im Einklang, die gleichwohl noch der weiteren Begründung bedarf. Name und Formel werden daher zunächst noch mit allem Vorbehalt gegeben.

Das Homo-*o*-phtalenamidimidoxim löst sich in siedendem Wasser, sehr leicht in Alkohol und nicht in Aether, Chloroform, Benzol, Ligroin und Aceton. Eisenchlorid färbt Lösungen der Verbindung schwarz und Fehling'sche Lösung bewirkt ebenfalls Zersetzung des Körpers, wobei sich ein grüner Kupferniederschlag bildet.

Homo-*o*-phtalenamidimidoximchlorhydrat, $C_9H_9N_3O, HCl$

erhält man in kleinen, glänzenden, gelben Krystallen, wenn man Salzsäuregas in die gekühlte alkoholische Lösung der soeben beschriebenen Verbindung leitet. Das Chlorhydrat ist nahezu unlöslich in Alkohol und wird auch von Wasser verhältnissmässig schwer aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch			
C_9	108	51.18	51.05	—	—	—
H_{10}	10	4.74	5.13	—	—	—
N_3	42	19.90	—	19.95	20.18	—
O	16	7.58	—	—	—	—
Cl	35.5	16.60	—	—	—	16.45
	211.5	100.00				

Das Pikrat des Homo-*o*-phtalenamidimidoxims,
$C_9H_9N_3O, C_6H_3N_3O_7$

scheidet sich in röthlich gelben Nadeln aus, wenn man eine alkoholische Pikrinsäurelösung zu einer alkoholischen Lösung der Base setzt. Der Niederschlag löst sich etwas leichter in Wasser als in Alkohol und explodirt gelinde, wenn man ihn im trocknen Zustande erhitzt.

Stickstoffbestimmung:

	Ber. für $C_{15}H_{12}N_6O_8$	Gefunden	
N	20.79	21.4	21.5 pCt.

Als ich die Base in verdünnter Salzsäure löste und Natriumnitrit hinzufügte, färbte sich die Flüssigkeit intensiv roth und gleichzeitig begann eine lebhafte Stickstoffentwickelung, welche ich durch Einstellen in heisses Wasser unterstützte und in deren Verlauf die Lösung sich entfärbte. Aether entzog derselben alsdann Homo-*o*-phtalsäure, deren Identität durch die Elementaranalyse dargethan wurde.

Durch salpetrige Säure werden mithin alle im Molekül des Homo-*o*-phtalenamidimidoxims vorhandenen stickstoffhaltigen Gruppen eliminirt.

---

531. Georg Goldberg: Ueber Isophtalendiamidoxim.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXVII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die Darstellung des Isophtalendiamidoxims benutzte ich das *m*-Dicyanbenzol, das Nitril der Isophtalsäure. Ich bereitete dasselbe durch Destillation eines innigen Gemenges von benzol-*m*-disulfonsaurem Kalium mit der äquivalenten Menge reinen, aus Blausäure dargestellten Cyankaliums im luftverdünnten Raume. Man erhält die besten Ausbeuten, wenn man zu je einer Operation immer nur kleine Mengen (15—20 g) des Gemenges anwendet. Das *m*-Dicyanbenzol sublimirt in den Retortenhals und wird durch abermalige Sublimation sowie durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. So dargestellt bildet es feine, bei 158 — 159° schmelzende Nadeln.

Isophtalendiamidoxim,

$$(H_2N.)(HON:)\overset{3}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2)$$

bildet sich, wenn man in alkoholischer Lösung 1 Mol. *m*-Dicyanbenzol mit etwas mehr als 2 Mol. Hydroxylamin längere Zeit in Verschlussflaschen bei Temperaturen bis 90° digerirt. Die Umwandlung geht nur langsam von Statten und die Ausbeuten an Diamidoxim sind nicht sehr befriedigende. Das Diamidoxim krystallisirt beim Eingen der alkoholischen Lösung aus und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Prismen, welche bei 193° unter Zersetzung schmelzen, sich leicht in heissem Wasser und Alkohol, aber schwer in Aether lösen und die bekannten charakteristischen Eigenschaften der Amidoxime zeigen. Die erwähnten Prismen enthalten Krystallwasser, wahrscheinlich nur $^1/_2$ Molekül; sie verwittern schnell, weil das Krystallwasser schon beim Liegen an der Luft entweicht. Das Chlorhydrat des Isophtalendiamidoxims ist durch grosse Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Aus der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes scheidet sich das Diamidoxim auf Zusatz von Natriumcarbonat in Krystallen erst wieder aus, nachdem man sie auf ein sehr geringes Volum eingedampft hat.

Elementaranalyse der bei 100° getrockneten Substanz:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_8	96	49.48	49.83	—
H_{10}	10	5.16	5.14	—
N_4	56	28.87	—	28.69
O_2	32	16.49	—	—
	194	100.00.		

Ich habe auf die eingehende Untersuchung dieses Diamidoxims verzichten müssen, weil es mir bislang nicht gelungen ist, dazu ausreichende Mengen von dem Körper darzustellen.

---

532. Emil Rosenthal: Ueber Homoterephtalendiamidoxim und Abkömmlinge desselben.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXVIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Als Ausgangsmaterial für die folgende Untersuchung diente das *p*-Cyanbenzylcyanid, welches nach den Angaben von Mellinghoff[1]) dargestellt wurde. Zu dem Ende führt man das *p*-Toluidin nach der Sandmeyer'schen Methode in *p*-Cyantoluol über, chlorirt das erhaltene Product in der Siedehitze und ersetzt das Chlor darauf durch Cyan. Die Ausbeute betrug aus 225 g *p*-Toluidin 50 g Dinitril.

Auf 1 Mol. dieses Dinitrils liess ich 3, 2 und 1 Mol. Hydroxylamin einwirken und erhielt dabei im ersten Fall Diamidoxim, in letzterem ein Monoamidoxim, und bei der Anwendung zweier Moleküle ein Gemenge beider Körper.

Homoterephtalendiamidoxim,

$$(H_2N.)(HON:)\overset{4}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2C(:NOH)(.NH_2).$$

Behufs Darstellung dieser Verbindung wird die wässerige Lösung von 3 Molekülen Hydroxylaminchlorhydrat und der äquivalenten Menge Natriumcarbonat mit der Auflösung des Nitrils in Alkohol vermischt und die hellgelbe, klare Flüssigkeit einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur in einer verstöpselten Flasche sich selbst überlassen. Das dabei gebildete Homoterephtalendiamidoxim scheidet sich theils aus, theils wird es aus der Mutterlauge durch Einengen und Abfiltriren der heissen Lösung von einem in grosser Menge auftretenden, harzigen Product gewonnen. Aus heissem Wasser wiederholt umkrystallisirt, zeigt der Körper unter dem Mikroskop die bekannte Krystallform der Amidoxime, schräg abgestumpfte Säulen. Er schmilzt bei 192° unter Zersetzung.

---

[1]) W. Mellinghoff, Inaugural-Dissertation. Berlin Juli 1889.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	II.	III.	IV.
C_9	108	51.92	52.27	52.29	—	—
H_{12}	12	5.77	5.99	5.97	—	—
N_4	56	26.92	—	—	26.69	26.73
O_2	32	15.39	—	—	—	—
	208	100.00				

Der Körper zeigt alle charakteristischen Reactionen der Amidoxime. Er besitzt sowohl saure als auch basische Eigenschaften und bildet daher mit Säuren und Basen Salze. Mit Eisenchlorid giebt er eine rothbraune Färbung und mit Fehling'scher Lösung den für die Amidoxime eigenthümlichen, schmutzig-grünen Niederschlag. In heissem Wasser ist er leicht löslich, weniger in kaltem; ziemlich leicht wird er ferner von Methylalkohol und Aceton, sehr schwer von Aethyl- und Amylalkohol, gar nicht von Aether, Benzol und Ligroin aufgenommen.

Bei Einwirkung von 2 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. *p*-Cyanbenzylcyanid erhielt ich, wie oben erwähnt, gleichzeitig Di- und Monoamidoxim, die man durch Krystallisation kaum von einander trennen kann, da sie dieselben Löslichkeitsverhältnisse zeigen. Um wenigstens einen Bestandtheil dieses Gemisches im reinen Zustande zu gewinnen, wurde folgender Weg eingeschlagen, der allerdings nur geringe Ausbeute giebt. Man nimmt das Gemenge der beiden Körper in der Kälte in möglichst wenig Eisessig auf und fügt mit Chlorwasserstoffgas gesättigten Eisessig hinzu. Nach mehrtägigem Stehen scheiden sich dann am Boden und an den Wänden des Gefässes gut ausgebildete Krystalle des salzsauren Diamidoxims aus, die abgesogen und durch Natriumcarbonat zersetzt werden. Die salzsaure Verbindung des Monoamidoxims ist in Eisessig leichter löslich und fällt daher nicht aus.

Homoterephtalendiamidoximdichlorhydrat

wurde auf die eben angegebene Weise gewonnen und durch Waschen mit wenig Eisessig und Alkohol gereinigt. Es sind im Moleküle desselben 2 Mol. Salzsäure enthalten.

Chlorbestimmung:

Ber. für $C_9H_{19}N_4O_2$, 2HCl		Gefunden
Cl	25.05	25.26 pCt.

Der Körper ist sehr leicht löslich in Wasser, jedoch nicht hygroskopisch; er löst sich auch in Alkohol und Eisessig, aber nicht in Aether.

Diacetylhomoterephtalendiamidoxim,

$(H_2N.)(CH_3.COON:)\overset{4}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2.C(:NOCOCH_3)(.NH_2)$.

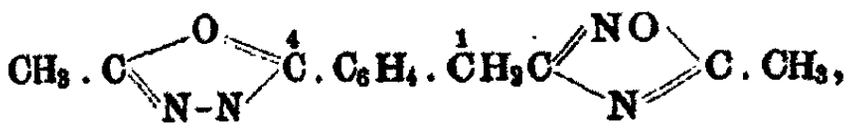
Diese Verbindung wird erhalten, indem man zu einer in der Kälte gesättigten Auflösung von Diamidoxim in Eisessig die berechnete Menge Essigsäureanhydrid setzt und das Gemisch alsdann sich selbst überlässt. Nach mehrtägigem Stehen scheidet sich ein Körper in warzenförmig vereinigten Nadeln ab, die abgesogen wurden und nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzp. 161.5—162° zeigen.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{13}	156	53.42	53.53	—
H_{16}	16	5.48	5.73	—
N_4	56	19.18	—	19.29
O_4	64	21.92	—	—
	292	100.00		

Der Körper löst sich in heissem Wasser, in Alkohol, Aether und Benzol. Von Alkalien wird er nicht aufgenommen, dagegen verbindet er sich mit Säuren.

Homoterephtalendiazoximdiäthenyl,



wird aus der soeben beschriebenen Verbindung bei mehrstündigem Kochen ihrer wässerigen Lösung mit quantitativen Ausbeuten erhalten und fällt beim Erkalten in Krystallen aus. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wird die Verbindung gereinigt und zeigt dann den Schmelzpunkt 111.5°. Mit Wasserdämpfen ist der Körper nur schwer flüchtig. Von Mineralsäuren wird er nicht aufgenommen; er löst sich in heissem Wasser, in Methyl-, Aethyl- und Amylalkohol, in Aether, Eisessig, Chloroform und Benzol und nicht in Ligroin.

Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{13}	156	60.93	60.75	—
H_{12}	12	4.69	4.97	—
N_4	56	21.88	—	21.82
O_2	32	12.50	—	—
	256	100.00		

Dibenzoylhomoterephtalendiamidoxim,

$(H_2N.)C_6H_5.COON:)\overset{4}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2C(:NOCO.C_6H_5)(.NH_2)$.

Die Verbindung lässt sich leicht nach der Baumann'schen Methode darstellen, indem man zu dem in der berechneten Menge Kalilauge gelösten Diamidoxims so lange Benzoylchlorid fügt, bis der Geruch dieses Körpers nach längerem Schütteln nicht mehr wahrnehmbar ist.

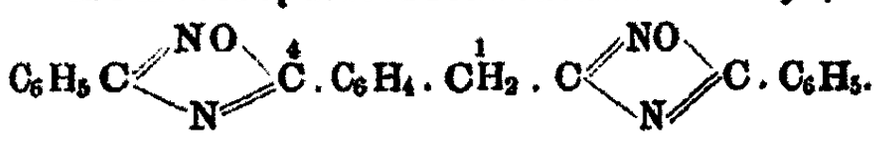
Die entstandene Verbindung, welche sich in Gestalt kleiner Kügelchen am Boden absetzt, bleibt 24 Stunden mit Kalilauge stehen, um das anhaftende Benzoylchlorid vollständig in Kaliumbenzoat überzuführen. Sie wird alsdann abgesogen und nochmals mit verdünnter Natronlauge gewaschen. Das so gewonnene Product wird nach dem Trocknen mit Aether gewaschen, wiederum abgesogen und schliesslich aus heissem Methylalkohol umkrystallisirt. Es wird so in weissen, bei 184° schmelzenden Blättchen erhalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{23}	276	66.34	66.21	—
H_{20}	20	4.81	4.94	—
N_4	56	13.40	—	13.49
O_4	64	15.45	—	—
	416	100.00.		

Das Dibenzoylterephtalendiamidoxim löst sich in Methylalkohol, Aceton, Essigäther und Amylalkohol, sehr schwer in Aethylalkohol, wird vom Wasser, Benzol, Ligroin und Aether nicht, wohl aber von Säuren aufgenommen.

Homoterephtalendiazoximdibenzenyl,



Die vorstehend beschriebene Verbindung geht erst bei vierstündigem Erhitzen in Einschlussröhren auf 150° in das zugehörige Homoterephtalendiazoximdibenzenyl über. Man erhält dabei einen gelben Kuchen, der in Benzol gelöst und nach dem Kochen mit Thierkohle durch Ligroin gefällt wird. Nach mehrfachem Umkrystallisiren bildet die Verbindung lange, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmelzpunkt 179.5°. Der Körper wird von Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, aber nicht von Ligroin aufgenommen.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{28}	276	72.63	72.46	—
H_{16}	16	4.21	4.50	—
N_4	56	14.74	—	14.84
O_2	32	8.42	—	—
	380	100.00.		

p-Cyanphenyläthenylamidoxim,

$$N\overset{4}{C}.C_6H_4.CH_2.\overset{1}{C}(:NOH)(.NH_2).$$

Bei Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. *p*-Cyanbenzylcyanid entsteht ein Monoamidoxim, welchem die eine oder andere der folgenden beiden Constitutionsformeln zukommen muss:

$$N\overset{4}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2.C(:NOH)(.NH_2)$$

oder $$NC.\overset{4}{C}H_2.C_6H_4.\overset{1}{C}(:NOH)(NH_2).$$

Dieses Monoamidoxim verhält sich gegen Fehling'sche Lösung, Eisenchlorid, Säuren, Alkalien und Lösungsmittel ebenso wie das Diamidoxim. Sein Schmelzpunkt liegt bei 168°. Trotz oft wiederholten Umkrystallisirens gaben die Analysen etwas zu wenig Kohlenstoff und etwas zu viel Wasserstoff, was darauf schliessen lässt, dass der bislang untersuchten Verbindung noch immer Spuren von Diamidoxim anhaften.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_9	108	61.71	60.86	61.27	—
H_9	9	5.14	5.69	5.46	—
N_3	42	24.00	—	—	23.77
O	16	9.15	—	—	—
	175	100.00			

Es kam nun darauf an, nachzuweisen, nach welcher der beiden oben angeführten Formeln der Körper zusammengesetzt ist. Es schien von vornherein wahrscheinlicher, dass das Hydroxylamin sich an die Cyangruppe der Seitenkette gelagert hätte, da die aliphatischen Amidoxime etwas leichter als die aromatischen Amidoxime entstehen und da ferner Mellinghoff [1]) gezeigt hat, dass auch bei der Verseifung des *p*-Cyanbenzylcyanids zuerst die Cyangruppe der Seitenkette angegriffen wird.

[1]) W. Mellinghoff loc. cit.

Eine directe Oxydation des Amidoxims mit Kaliumpermanganat hätte zu keinem Resultate geführt; denn die zu erwartende *p*-Cyanbenzoësäure ist unbeständig und geht leicht unter Aufnahme von Wasser in Terephtalaminsäure $H_2N.\overset{4}{C}O.C_6H_4.\overset{1}{C}O_2H$ über.

Terephtalaminsäure könnte aber auch als Oxydationsproduct eines etwaigen *ω*-Cyan-*p*-Toluylenylamidoxims entstehen, da die Amidoxime durch Einwirkung oxydirender Substanzen in Säureamide umgewandelt werden.

Führte man das Amidoxim zunächst in ein Azoxim über, so waren bei der Behandlung mit übermangansaurem Kalium die folgenden beiden Möglichkeiten gegeben. Bei der Constitution:

$$N\overset{4}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2C\begin{matrix}N\\NO\end{matrix}C.C_6H_5$$

sollte man *p*-Cyanbenzoësäure oder deren Umsetzungsproduct Terephtalaminsäure und bei der Constitution

$$NC.\overset{4}{C}H_2.C_6H_4.\overset{1}{C}\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}C.C_6H_5$$

die von Gustav Müller[1]) beschriebene *p*-Carbonsäure des Benzenylazoximbenzenyls

$$HO_2\overset{4}{C}.C_6H_7.\overset{1}{C}\begin{matrix}NO\\N\end{matrix}C.C_6H_5$$

erhalten.

Auch dieser Weg erwies sich als unpraktisch, weil die Ausbeuten an *p*-Cyanphenyläthenylazoximbenzenyl, wie das weiter unten bei Beschreibung der Derivate des Monoamidoxims näher ausgeführt werden wird, äusserst gering waren.

Es wurde daher versucht, durch Einwirkung von salpetriger Säure das Amidoxim in das entsprechende Säureamid überzuführen; hatte sich das Hydroxylamin an die Cyangruppe des Kerns angelagert, so war *ω*-Cyan-*p*-Toluylsäureamid

$$CN-\overset{4}{C}H_2-C_6H_4-\overset{1}{C}ONH_2,$$

andernfalls *p*-Cyanphenylacetamid

$$NH_2CO-\overset{4}{C}H_2-C_6H_4-\overset{1}{C}N$$

zu erwarten, Verbindungen, die beide schon dargestellt und beschrieben sind[2]).

---

[1]) Diese Berichte XX, 1492.

[2]) W. Mellinghoff loc. cit.

Der Versuch wurde folgendermaassen ausgeführt:

Man löste ca. 10 g des Amidoxims in der berechneten Menge Salzsäure, verdünnte auf ca. 250 ccm und setzte unter beständigem Umschütteln eine Auflösung von 4 g (1 Mol.) Natriumnitrit hinzu. Die Flüssigkeit färbte sich sofort gelb, und es schied sich an der Oberfläche ein fester Körper aus. Nach Beendigung der Reaction wurde die überschüssige salpetrige Säure durch Durchsaugen von Luft beseitigt, die ausgeschiedene feste Verbindung abgesogen und durch Umkrystallisiren gereinigt. Ihr Schmelzpunkt 196° stimmt mit dem des *p*-Cyanphenylacetamids (Mellinghoff 196.5°) überein.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_9	108	67.50	67.65	—
H_8	8	5.00	5.25	—
N_2	28	17.50	—	17.69
O	16	10.00	—	—
	160	100.00.		

Es ist also damit der Nachweis geführt, dass das Amidoxim *p*-Cyanphenyläthenylamidoxim ist.

Bislang habe ich nur die folgenden Derivate desselben näher untersuchen können:

Benzoyl-*p*-Cyanphenyläthenylamidoxim,

$$N\overset{4}{C}.C_6H_4.\overset{1}{C}H_2.C(:NOCOC_6H_5)(.NH_2)$$

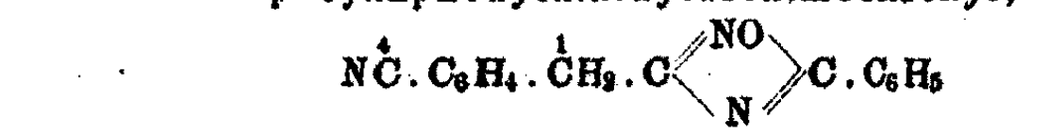
wurde ebenso wie die entsprechende Verbindung des Diamidoxims nach der Baumann'schen Methode dargestellt und aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisirt. Es bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 171.5—172°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	68.82	68.60	—
H_{13}	13	4.66	5.08	—
N_3	42	15.05	—	15.07
O_2	32	11.47	—	—
	279	100.00.		

Die Verbindung löst sich in Methyl-, Aethylalkohol, Eisessig, etwas schwer in Benzol und Chloroform. Auch von Säuren wird sie gelöst. Von Wasser und Aether wird sie nicht aufgenommen.

p-Cyanphenyläthenylazoximbenzenyl,



entsteht aus der vorstehend beschriebenen Verbindung bei sechsstündigem Erhitzen mit Wasser; man erhält dabei, wie schon erwähnt, allerdings nur geringe Ausbeuten, da unter den angegebenen Bedingungen das Benzoyl-*p*-cyanphenyläthenylamidoxim grösstentheils anderweitig zersetzt wird. Es wurden bei verschiedenen Versuchen aus 20 g des Ausgangsmaterials nur etwa 3 g an Azoxim erhalten.

Elementaranalyse:

	Berechnet		Gefunden I.	Gefunden II.
C_{16}	192	73.56	73.41	—
H_{11}	11	4.21	4.40	—
N_3	42	16.09	—	16.28
O	16	6.14	—	—
	261	100.00		

Der Körper wird von Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, nicht aber von Ligroin gelöst. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er, wird aber kaum davon aufgenommen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 105°.

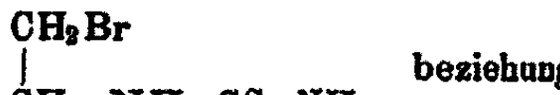
---

533. S. Gabriel: Umlagerung der Allylharnstoffe in isomere Basen.

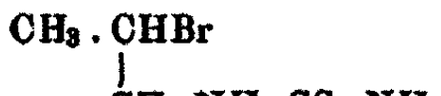
[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLXIX.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 22. Juli.)

Wenn man Rhodankalium mit dem bromwasserstoffsauren Salz des Bromäthylamins[1]) bezw. des β-Brompropylamins[2]) zusammenbringt, so gewinnt man nicht die bromirten Thioharnstoffe:



beziehungsweise



sondern die mit ihnen isomeren Salze:

Aethylen-ψ-thioharnstoff-bromhydrat,

bezw.

Propylen-ψ-thioharnstoff-bromhydrat.

---

[1]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1140.

[2]) Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung von Ph. Hirsch.

Die Bildung dieser Körper lässt sich am einfachsten erklären durch die Annahme, dass in der ersten Phase der Reaction jene bromalkylirten Thioharnstoffe zwar auftreten, aber alsbald nach Uebergang in eine Pseudoform eine Umlagerung in die genannten Bromhydrate erleiden.

Die Annahme einer intermediären Bildung bromalkylirter Harnstoffe musste nun eine wesentliche Stütze finden, wenn es gelang, Harnstoffe mit einem ungesättigten Radical (z. B. den Allylthioharnstoff) durch Anlagerung von Bromwasserstoff in das Bromhydrat eines Alkylon-ψ-thioharnstoffs überzuführen; bei dem Allylthioharnstoff z. B. müsste die Reaction folgendermaassen verlaufen:

$$CH_2:CH.CH_2.NH.CS.NH_2 + HBr = CH_3.CHBr.CH_2.NH.CS.NH_2$$ [1];

$$CH_3.CHBr.CH_2.NH.CS.NH_2 = CH_3.CH(-S-)CH_2-NH\rangle C.NH,\ HBr,$$

Propylen-ψ-thioharnstoff-bromhydrat.

Die Versuche haben nun in der That ergeben, dass sich Allylthioharnstoff mit der grössten Leichtigkeit in dem angedeuteten Sinne durch Digestion mit rauchender Bromwasserstoffsäure (oder mit rauchender Salzsäure) umsetzen lässt.

Bei dem Allylharnstoff kann man die analoge Umsetzung ebenfalls, aber nicht so vollständig, erzielen.

Das nämliche Verhalten zeigen, wie vorauszusetzen war, auch die Substitutionsproducte des Allylthioharnstoffs; Versuche in dieser Richtung sind in der weiter unten mitgetheilten Arbeit des Hrn. Bernhard Prager beschrieben.

I. Umlagerung des Allylthioharnstoffs.

Wird 1 g Allylthioharnstoff (Schmp. 74°) mit 2 ccm rauchender Bromwasserstoffsäure oder noch bequemer mit 3 ccm rauchender, roher Salzsäure (s. G. = 1.17) 1 Stunde in einer Druckflasche auf 100° erhitzt

---

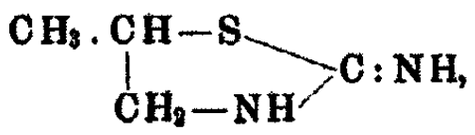
[1]) Da Allylaminbromhydrat, $CH_2:CH.CH_2.NH_2$, HBr, durch rauchende Bromwasserstoffsäure in β-Brompropylaminbromhydrat, $CH_3.CHBr.CH_2.NH_2$, HBr (nicht in γ-Brompropylaminbromhydrat, $CH_2Br.CH_2.CH_2.NH_2$, HBr, vergl. diese Berichte XXI, 2675) übergeht, so konnte man durch Analogie schliessen, dass die Anlagerung von HBr an Allylthioharnstoff zu $CH_3.CHBr.CH_2.NH.CSNH_2$ (nicht zu $CH_2Br.CH_2.CH_2.NH.CS.NH_2$) führen würde; bewiesen wird die erste Art der Anlagerung durch die demnächst erscheinende Untersuchung des Hrn. Hirsch, denn er erhielt aus β-Brompropylaminbromhydrat und Rhodankalium bezw. Kaliumcyanat Verbindungen, welche mit den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen, aus Allylthioharnstoff bezw. Allylharnstoff bereiteten Körpern identisch sind.

und dann die klare Lösung auf dem Wasserbade eingedampft, so verbleibt ein Syrup, welcher beim Reiben zu einem Krystallbrei gesteht und sich leicht in Wasser löst. Beim Uebergiessen des Syrups mit 33procentiger Kalilauge hebt sich ein dickes Oel an die Oberfläche, welches man mit Benzol ausschütteln kann; nach dem Verjagen des Benzols bleibt es als eine farblose, dicke Flüssigkeit zurück, welche in der Wärme einen unangenehmen, deutlich basischen Geruch besitzt und sich bei der Destillation unter Abgabe von Schwefelwasserstoff und Ammoniak völlig zersetzt. Nach dem Trocknen bei 90° ergab es bei der Analyse folgende Werthe:

	Ber. für $C_4H_8N_2S$	Gefunden I.	II.	III.	
C	41.38	41.58	—	—	pCt.
H	6.90	7.09	—	—	»
N	24.14	—	23.46	—	»
S	27.59	—	—	27.80	»

Die Base ist also isomer mit dem Allylthioharnstoff und kann im Hinblick auf die weiter unten beschriebenen Umsetzungen als

Propylen-ψ-thioharnstoff[1]),



bezeichnet werden. Der Körper löst sich, ähnlich den früher genannten Pseudothioharnstoffen mit so stark alkalischer Reaction in Wasser auf, dass man die Lösung titriren kann; so wurden zur Neutralisation:

von	verbraucht	berechnet	
0.9263 g Base	7.7	8.0 ccm	normale Salzsäure,
2.3599 g »	19.9	20.3 ccm	» » .

Die salzsaure Lösung der Base giebt mit Platinchlorid ein Platinsalz, $(C_4H_8N_2S)_2H_2PtCl_6$ als orangegelbe Fällung, welche aus warmem Wasser in derben Krystallen von der Farbe des Kaliumbichromates anschiesst:

Ber. für $(C_4H_9N_2S)_2PtCl_6$		Gefunden
Pt	30.27	30.43 pCt.

Das Goldsalz der Base krystallisirt aus warmem Wasser in gelben gezackten Nadeln.

Das Pikrat ist eine schwerlösliche, aus heissem Wasser krystallisirbare Verbindung, welche unter vorangehendem Erweichen bei 198—200° schmilzt.

---

[1]) Dieser Name ist statt der längeren Bezeichnung β-Methyläthylen-ψ-thioharnstoff (vergl. die Nomenclatur in diesen Berichten XXII, 1145) gewählt.

Um die oben angegebene Constitutionsformel zu beweisen, wurde die

Oxydation der Base nach der bereits früher[1]) angewandten Methode vorgenommen. Zu dem Ende löste man 3.5 g Base in *ca.* 200 ccm Wasser auf, neutralisirte die Flüssigkeit mit Bromwasserstoffsäure und fügte 500 ccm Bromwasser hinzu, wobei sich eine gelbe klümprige Fällung abschied. Nun wurde das Ganze im Kolben auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis die Fällung verschwunden und eine klare, vom überschüssigen Brom röthlich gefärbte Flüssigkeit entstanden war. Nach dem Verdunsten der letzteren verblieb ein Syrup, welchen man in sehr wenig heissem Wasser löste und dann über Nacht stehen liess: dabei gestand die Lösung zu einem Brei farbloser, quadratischer Nädelchen, deren Menge nach dem Absaugen und Auswaschen mit ca. 80procentigem Alkohol etwa 2.4 g betrug. Die Krystalle lösen sich sehr leicht in dem gleichen Gewichte heissen Wassers mit stark saurer Reaction und scheiden sich beim Erkalten in farblosen Krystallkrusten ab. Ihre Analyse ergab:

	Ber. für $C_4H_{10}N_2SO_4$	Gefunden I.	II.	
C	26.37	26.80	—	pCt.
H	5.50	5.78	—	»
N	15.38	—	15.20	»

Der Körper ist also nach folgender Gleichung aus dem Propylen-ψ-thioharnstoff entstanden:

$$CH_3.CH(CH_2{-}NH)S\!>\!C{:}NH + H_2O + O_3 = \underset{CH_2.NH.CO.NH_2}{CH_3.CH(SO_3H)}$$

d. h. als β-Methyltaurocarbaminsäure[2]) aufzufassen. Die Oxydation des Propylen-ψ-thioharnstoffs ist mithin analog derjenigen des Aethylen-ψ-thioharnstoffs[3]) verlaufen, welche zur Taurocarbaminsäure geführt hatte.

Um die Methyltaurocarbaminsäure in das zugehörige β-Methyltaurin zu zerlegen, schliesst man 5 g Säure mit 20 g krystallisirtem Baryt und 20 ccm Wasser in eine Verbrennungsröhre ein und erhitzt 5 Stunden lang auf 140—150°. Die stark nach Ammoniak riechende

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1142.

[2]) Im Anschluss an die Nomenclatur für die ψ-Thioharnstoffe (diese Berichte XXII, 1145) ist die Stellung der Substituenten in der Taurocarbaminsäure und im Taurin durch kleine Buchstaben im Sinne folgender Schemata bezeichnet:

$$(\beta)C.SO_3H \quad (\alpha)C{-}N(\nu).C.N(\mu) \qquad \text{und} \qquad (\beta)C.SO_3H \quad (\alpha)C{-}N(\nu)$$

[3]) Diese Berichte XXII, 1143.

Lösung wird alsdann heiss mit Kohlensäure gesättigt, vom Baryumcarbonat abfiltrirt, von geringen Mengen gelösten Baryts durch etwas Schwefelsäure befreit und schliesslich auf ein kleines Volumen eingeengt: darnach schiessen beim Erkalten der Flüssigkeit wasserklare, rhombische Täfelchen an, welche sich aus wenig Wasser umkrystallisiren lassen, beim Erhitzen auf Platinblech sich aufblähen und eine schaumige, schwerverbrennliche Kohle hinterlassen. Sie bestehen, wie die beiden Analysen zeigen, aus dem erwarteten

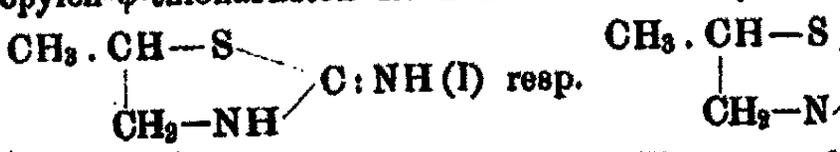
β-Methyltaurin [1]), $CH_3 . CH(SO_3H) . CH_2 . NH_2$.

	Ber. für $C_3H_9NSO_3$	Gefunden I.	II.	
C	25.89	26.29	—	pCt.
H	6.47	6.64	—	»
S	23.02	—	23.44	»

Somit ist die Methyltaurocarbaminsäure unter dem Einflusse des Barytwassers nach der Gleichung $C_4H_{10}N_2SO_4 + H_2O = C_3H_9NSO_3 + NH_3 + CO_2$ zerfallen.

Oxydation des methylirten Propylen-ψ-thioharnstoffs.

Aehnlich wie für den Aethylen-ψ-thioharnstoff kommen für den Propylen-ψ-thioharnstoff die 2 Formeln



in Betracht. Die Formel I musste den Vorzug verdienen, wenn der Nachweis gelang, dass durch Methylirung des Propylen-ψ-thioharnstoffs eine Monomethylverbindung von der Constitution

entsteht.

Zu dem Ende wurde zunächst das Jodmethylat des Propylen-ψ-thioharnstoffs, $C_4H_6N_2S . CH_3J$ bereitet; es scheidet sich in farblosen, derben Prismen aus, wenn man eine Mischung von Base und Methylalkohol in etwa gleichen Gewichtsmengen mit Methyljodid unter Kühlung versetzt und die Mischung langsam verdunsten lässt. Die abgeschiedenen Krystalle werden mit einem Gemisch von Holzgeist und Aether gewaschen, schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 171—172° und ergaben bei der Analyse:

Jod 49.36 pCt.; berechnet für $C_5H_9N_2SJ$: 49.22 pCt.

---

[1]) Siehe Note [2]) auf Seite 2987.

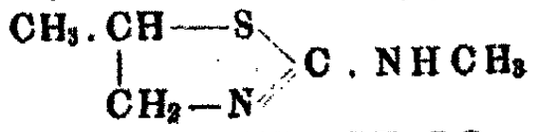
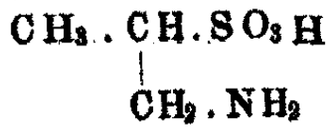
Uebergiesst man das Jodmethylat mit starker Kalilauge, so hebt sich die methylirte Base als dickes Oel an die Oberfläche und kann durch Ausschütteln mit Benzol gewonnen werden. Die Base riecht beim Erwärmen stark aminartig, ist mit Wasser mischbar und ertheilt demselben stark alkalische Reaction. Zur Oxydation wurden 15 g Base in 300 ccm Wasser gelöst, mit Bromwasserstoff neutralisirt, mit 2 L Bromwasser versetzt und so lange auf dem Wasserbade erwärmt, bis das anfänglich ausgeschiedene, braune Oel wieder völlig in Lösung gegangen war. Dann wird die Lösung auf dem Wasserbade völlig eingedampft und der verbliebene braune Syrup (20 g) in 15 ccm heissem Wasser gelöst, wonach sich beim Erkalten kurze, farblose, schief abgeschnittene Prismen (A) von rhomboëderähnlichem Aussehen (ca. 3 g) absetzen, von denen weiter unten die Rede sein wird. Die von den Krystallen abfiltrirte Lösung wird wieder eingedampft und der entstandene Syrup (11 g) mit 15 ccm Wasser und 30 g krystallisirtem Barythydrat 3 Stunden im Rohr auf 150—160° erhitzt. Den Rohrinhalt, welcher viel Ammoniak enthält, befreit man durch Kohlensäure resp. Schwefelsäure vom gelösten Baryt, dampft das Filtrat ein, löst den verbliebenen Syrup in ca. 40 ccm absolutem Alkohol und lässt die Lösung über Nacht stehen, wonach sich farblose Krystalldrusen (3 g) abscheiden. Letztere enthalten, selbst wenn man sie aus 90procentigem Alkohol umkrystallisirt, sehr erhebliche Mengen Bromkalium [1]) zurück, von denen man sie zweckmässig durch Platinchlorid befreit. Die vom überschüssigen Platin durch Schwefelwasserstoff befreite Lösung hinterlässt beim Verdunsten einen Syrup, welcher aus 96procentigem, heissem Alkohol in farblosen, abgeflachten Säulen anschiesst. Dieselben sind äusserst wasserlöslich, ertheilen dem Wasser schwach saure Reaction, schmelzen unter vorangehender Sinterung bei 220—223° und bestehen den Analysen zufolge aus:

β-ν-Dimethyltaurin, $CH_3 . CH(SO_3H) . CH_2 . NHCH_3$.

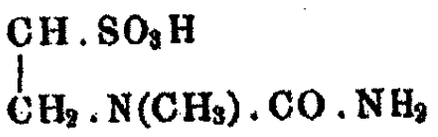
	Berechnet für $C_4H_{11}NSO_3$	Gefunden I.	Gefunden II.	
C	31.37	31.75	—	pCt.
H	7.19	7.64	—	»
S	20.92	—	21.62	»

Durch die Bildung eines Dimethyltaurins ist die Formel III (s. oben) für den Methylpropylen-ψ-thioharnstoff nachgewiesen und die Formel I für den Propylen-ψ-thioharnstoff wahrscheinlich gemacht: träfe nämlich

[1]) Das Kalium rührt von dem zur Abscheidung der Base aus dem Jodmethylat benutzten Kaliumhydrat oder aus dem Digestionsrohr her.

für letzteren die Formel II zu, so würde das Methylproduct voraussichtlich die Constitution  besitzen und bei der Oxydation β-Methyltaurin,  , neben Methylamin geliefert haben.

Die weiter oben erwähnten Krystalle (A) lassen sich aus wenig warmem Wasser umkrystallisiren, geben eine stark sauer reagirende Lösung, beginnen über 200° zu sintern, schmelzen zwischen 230 bis 240° zu einer trüben Flüssigkeit unter Schäumen zusammen und bestehen offenbar aus Dimethyltaurocarbaminsäure,



(Berechnet für $C_5H_{12}N_2SO_4$: 16.32 pCt., gefunden 16.71 pCt. Schwefel).

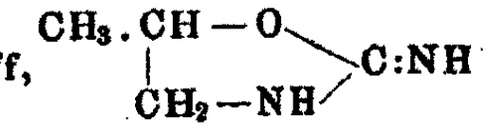
II. Umlagerung des Allylharnstoffs.

Während eine wässerige oder schwach salzsaure Lösung von Allylharnstoff durch wässerige Pikrinsäure nicht gefällt wird, scheidet sich sofort ein schwer lösliches Pikrat ab, wenn man Allylharnstoff (1 g) mit rauchender Bromwasserstoffsäure oder Salzsäure (5 *ccm*) 2—3 Stunden auf 100° erhitzt, dann die Lösung auf dem Wasserbade zum Syrup eindampft und darauf mit 1procentiger Pikrinsäurelösung vermischt.

Das Pikrat lässt sich aus heissem Wasser in langen, glänzenden Nadeln erhalten, schmilzt bei 185—186° und hat die Zusammensetzung $C_4H_8N_2O \cdot C_6H_3N_3O_7$:

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N_5O_8$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	36.47	37.09	36.67 pCt.
H	3.34	3.65	3.63 »
N	21.28	21.88	— »

Es liegt also das Pikrat einer mit dem Allylharnstoff isomeren Base vor, welche mit der aus β-Brompropylaminbrombydrat und Kaliumcyanat erhältlichen identisch [1]) ist und daher als

Propylen-ψ-harnstoff, 

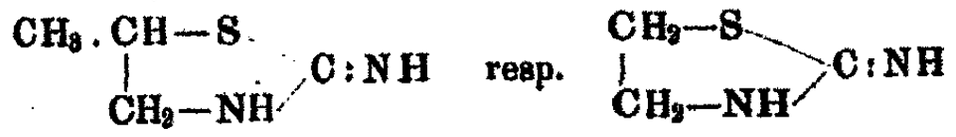
zu bezeichnen ist.

---

[1]) Vergl. die demnächst erscheinende Abhandlung von Ph. Hirsch.

III. Umlagerung aromatischer Allylthioharnstoffe.

Die in der folgenden Abhandlung mitgetheilte Untersuchung des Herrn Bernhard Prager lässt ersehen, dass aromatische Allylthioharnstoffe der Formel: $CH_2:CH.CH_2.NH.CS.NHX$ sich mittelst starker Salzsäure in isomere ψ-Thioharnstoffe umlagern: während aber den aus Allylthioharnstoff bezw. β-Brompropylamin resp. aus Bromäthylamin erhältlichen ψ-Thioharnstoffen nach dem Verhalten ihrer Methylverbindungen zu urtheilen die Diimidoformel:



zukommt, ist den aus aromatischen Allylthioharnstoffen erhältlichen ψ-Thioharnstoffen aus analogen Gründen die Amidoformel:

zuzuschreiben.

---

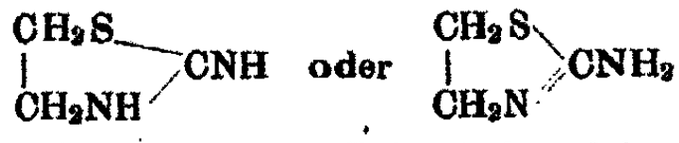
534. B. Prager: Ueber aromatisch substituirte Pseudothioharnstoffe.

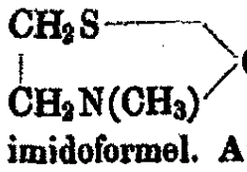
[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXI.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 22. Juli von Hrn. S. Gabriel.)

Im Anschluss an die vorstehende Abhandlung über »Umlagerung der Allylharnstoffe *in isomere* Basen« theile ich die Ergebnisse einiger Versuche mit, welche ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. S. Gabriel angestellt habe.

Dem aus Bromäthylaminbromhydrat und Rhodankalium erhaltenen Aethylen-ψ-thioharnstoff[1]) kann, wie sich aus seinem Oxydationsproducte und den Spaltungsproducten des letzteren ergiebt, nur die Constitution:



zukommen. Die Einwirkung von Jodmethyl, welche zu dem Körper  führte, sprach aber für die erstere, d. i. die Diimidoformel. Auch dem Propylen-ψ-thioharnstoff, welchen man entweder

[1]) Gabriel, diese Berichte XXII, 1142.

aus Allylthioharnstoff durch Einwirkung von Bromwasserstoff oder aus β-Brompropylamin und Rhodankalium bereiten kann (vergl. die vorangehende Abhandlung), muss aus ähnlichen Gründen die entsprechende Diimidoformel d. i. $CH_3 . CHS(CH_2NH)CNH$ zuertheilt werden.

Wenn nun, wie zu vermuthen war, durch Anlagerung von Halogenwasserstoff sich nicht blos Allylthioharnstoffe in die Bromhydrate der Propylen-ψ-thioharnstoffe, sondern auch alkylirte Allylthioharnstoffe in diejenigen von alkylirten Propylen-ψ-thioharnstoffen verwandeln liessen, so drängte die Frage, ob diesen alkylirten Basen in allen Fällen die Diimidoformel zuzuschreiben sei, zu Versuchen mit verschiedenartig substituirten Thioharnstoffen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Untersuchung einiger symmetrisch substituirten Allylthioharnstoffe der Formel $CH_2 : CH . CH_2NH . CS . NHX$, (in welcher X ein aromatisches Radical bedeutet) und hierbei hat sich ergeben, dass die aus ihnen hervorgehenden Propylen-ψ-thioharnstoffe nicht die Diimidoformel besitzen, sondern der Formel $CH_3 . CHS(CH_2N)CNHX$ entsprechend zusammengesetzt sind.

I. s-Allylphenylthioharnstoff.

50 g *s*-Allylphenylthioharnstoff vom Schmelzpunkt 95°, welchen man nach der Vorschrift Zinin's [1]) aus Allylsenföl und Anilin erhält, wurden mit 100 ccm roher Salzsäure in einer Druckflasche zwei Stunden im Wasserbade auf 100° erhitzt. Die entstandene klare Lösung engt man zur Vertreibung des grösseren Theils der Salzsäure ein, verdünnt dann mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Hierbei fällt ein weisser klümpriger Körper nieder, dessen Menge der des angewandten Thioharnstoffs gleich ist. Er wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus Holzgeist umkrystallisirt. Sein Schmelzpunkt liegt bei 117°. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{12}N_2S$.

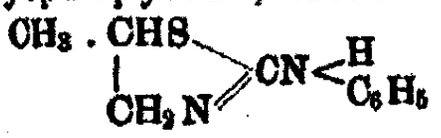
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2S$
C	62.75	62.50 pCt.
H	6.57	6.25 »
N	14.69	14.58 »
S	16.66	16.67 »

Der Körper ist also mit dem Allylphenylthioharnstoff isomer. Durch die Leichtlöslichkeit in Säuren, die Fällbarkeit durch Alkalien

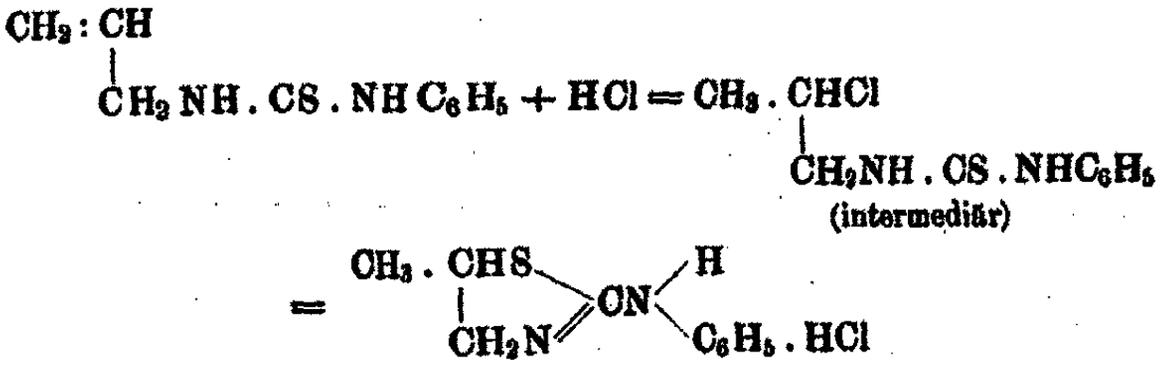
[1]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. 84, 348.

und das Verhalten seiner salzsauren Lösung gegen Pikrinsäure und gegen Platinchlorid, mit welchen er unlösliche, krystallinische Salze giebt, charakterisirt er sich als Basis. Er ist, wie sich aus dem Folgenden ergeben wird, als

n-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff,



aufzufassen; seine Bildung hat man sich nach folgender Reactionsgleichung vorzustellen:



Die Basis ist leicht löslich in Chloroform, Alkohol, Aether, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Petroleumäther.

Das Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$, scheidet sich aus genügend verdünnter, heisser, salzsaurer Lösung der Basis auf Zusatz von Pikrinsäure in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 154° aus. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}N_5SO_7$
N	16.71	16.62 pCt.

Das Chloroplatinat, $(C_{10}H_{12}N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$, erhält man aus stark verdünnten, salzsauren Lösungen mittelst Platinchlorid in mikroskopischen, gelben Kryställchen.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{28}N_4S_2PtCl_6$
Pt	24.76	24.46 pCt.

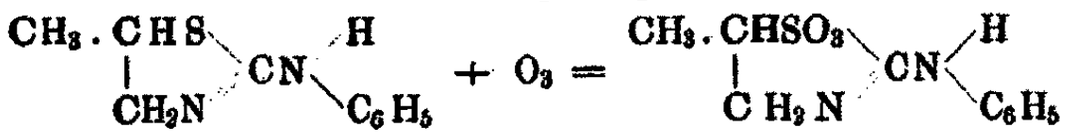
Oxydation von *n*-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff.

Aufklärung über die Constitution der beschriebenen Basis $C_{10}H_{12}N_2S$ war aus der Kenntniss ihres Oxydationsproductes und der Spaltungsproducte des letzteren zu erwarten. Eine Oxydation mittels Bromwasser in der von Gabriel für den Aethylen-ψ-thioharnstoff angegebenen Weise führte zu einem bromhaltigen Product, welches nicht weiter untersucht wurde. Ein zweiter Versuch, den Körper mittelst Chlorsäure zu oxydiren, misslang insofern, als die Oxydation zu weit ging und als Reactionsproduct Chloranil erhalten wurde. Dagegen führte ein Versuch mit Kaliumchlorat und Salzsäure, welcher nach

Massgabe der von Andreasch [1]) für die Oxydation von Diphenylhydrosulfhydantoïn benutzten Methode angestellt wurde, zu dem erwarteten Resultat. Man löste nämlich 5 g der Basis in 50 ccm eines aus gleichen Theilen roher Salzsäure und Wassers hergestellten Gemisches, fügte die äquivalente Menge Kaliumchlorat (1 Molekül $KClO_3$ auf 1 Molekül Basis) unter geringem Erwärmen hinzu, wonach sich das Oxydationsproduct nach längerem Stehen der Flüssigkeit theils in weissen Krystallen, theils als braunes den Gefässwänden anhaftendes Harz abschied. Letzteres ergab beim Behandeln mit Alkohol ebenfalls weisse Krystalle. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden dieselben rein erhalten. Eine Analyse führte zu der Formel $C_{10}H_{12}N_2SO_3$.

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{12}N_2SO_3$
C	50.34	50.00 pCt.
H	5.49	5.00 »
N	11.92	11.67 »
S	13.90	13.33 »

Ihre Bildung und Constitution erklärt sich unter Berücksichtigung ihrer nachstehend beschriebenen Spaltung in folgender Weise:



sie ist daher als

n-Phenyl-β-methyltaurocarbaminsäureanhydrid

zu bezeichnen. Die Reaction verläuft aber nicht glatt, da aus 15 g Basis nur 4.6 g des Oxydationsproductes erhalten wurden. Der Körper ist indifferent gegen Säuren und Alkalien, er löst sich nicht in kaltem, schwer in heissem Wasser und zwar mit schwach saurer Reaction; er ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich dagegen in Benzol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Petroleumäther. Sein Schmelzpunkt liegt bei 192°.

Spaltung des *n*-Phenyl-β-methyltaurocarbaminsäureanhydrids.

Da bei einem Versuch, das beschriebene Anhydrid mittelst Barytwasser zu spalten, weder Anilin noch eine andere charakteristische Verbindung aus dem Reactionsproducte zu isoliren war, so wurde versucht, das Anhydrid durch rohe Salzsäure zu zerlegen. Dies gelang auch durchaus in der erwarteten Weise.

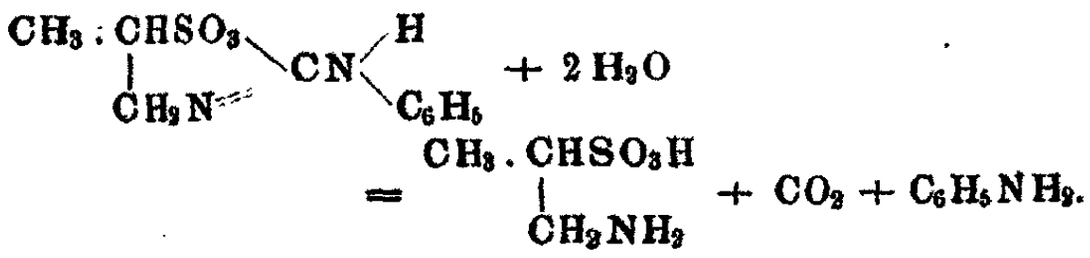
2 g des Körpers $C_{10}H_{12}N_2SO_3$ wurden mit 10 ccm roher Salzsäure in ein Rohr eingeschlossen und 5 Stunden auf 230° erhitzt. Beim

[1]) Andreasch, Monatshefte 4, 134.

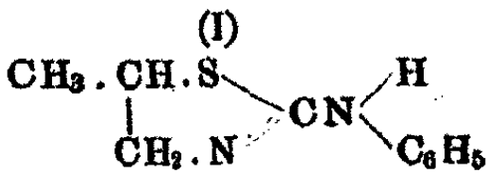
Oeffnen des Rohres entwich reichlich Kohlensäure; der aus einer dunkel gefärbten Flüssigkeit bestehende Rohrinhalt wurde durch Filtration von einer geringen Menge einer schwarzen Materie befreit, und das Filtrat, in welchem Anilin mittelst der Chlorkalkreaction nachweisbar war, auf dem Wasserbade völlig eingedampft. Es hinterblieb ein schwarzer Rückstand, welcher beim Auskochen mit absolutem Alkohol einen weissen, krystallinischen Körper ungelöst liess. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit absolutem Alkohol wurde er mit Wasser, worin er ausserordentlich löslich ist, aufgenommen, die noch nicht völlig klare Lösung filtrirt und wiederum abgedampft. Es blieben nun 0.7 g schneeweisse Krystalle zurück, welche im Aussehen und in der Zusammensetzung mit dem in der vorangehenden Mittheilung beschriebenen β-Methyltaurin übereinstimmen:

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_9NSO_3$
C	25.66	25.90 pCt.
H	6.83	6.48 »
N	10.00	10.07 »
S	23.68	23.02 »

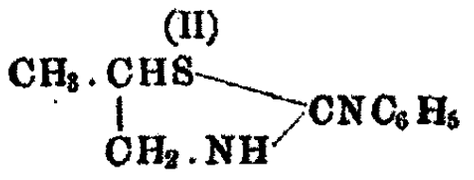
Seine Bildung verläuft nach folgender Gleichung:



Die bisherigen Versuche lassen es noch unentschieden, ob dem *n*-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff die Formel

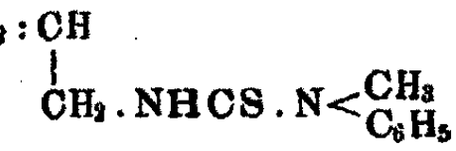


oder



zukomme. Um zwischen beiden Formeln zu entscheiden, wurde folgender Doppelversuch angestellt.

Aus Allylsenföl und Methylanilin wurde der bisubstituirte Harnstoff

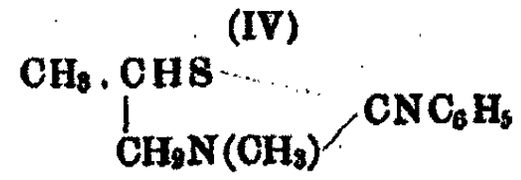


dargestellt und durch Halogenwasserstoff in

umgelagert.

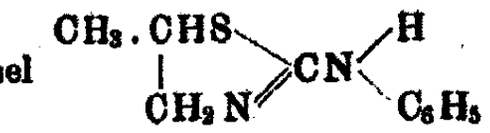
Durch Methylirung obigen *n*-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoffs musste nun, falls ihm die obige Formel (I) zukommt, nothwendig eine mit der oben erwähnten (III) identische Verbindung entstehen, während, wenn Formel (II) zutrifft, sich der isomere Körper

(IV)



bilden musste.

Ferner musste man durch Oxydation der methylirten Basis und Spaltung des Oxydationsproductes, je nachdem Formel (III) oder (IV) zutrifft, im ersteren Falle β-Methyltaurin neben Kohlensäure und Methylanilin, im letzteren ein Dimethyltaurin neben Kohlensäure und Anilin erhalten.

Es sei nun im Voraus bemerkt, dass die Ergebnisse aller dieser Versuche übereinstimmend für den *n*-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff die Formel  erwiesen haben.

Darstellung von *n*-Phenylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff.

1. Aus Methylanilin und Allylsenföl.

Durch Einwirkung von Methylanilin auf Allylsenföl wurde schon von Gebhard [1]) der zu erwartende Harnstoff, $C_3H_5NH.CS.N(CH_3)(C_6H_5)$ vergeblich rein darzustellen versucht. Auch mir ist dies nicht gelungen; dass der Harnstoff aber entsteht, wenn man diese beiden Flüssigkeiten vermischt, geht daraus hervor, dass man aus dieser Mischung den gewünschten Pseudothioharnstoff zu erhalten vermag.

30 g Methylanilin wurden mit der gleichen Menge Allylsenföl (theoretisch nöthig sind nur 27¾ g) vermischt, das Gemenge kurze Zeit erhitzt, dann einige Stunden stehen gelassen und darauf mit 120 ccm roher Salzsäure in verschlossener Flasche 2 Stunden auf 100° erhitzt. Es entstand hierbei wiederum eine klare Lösung, aus welcher sich nach dem Vertreiben vorhandenen Schwefelwasserstoffs auf Zusatz von Kalilauge ein Oel zunächst als Emulsion, nach einiger Zeit als Schicht abschied. Es wurde mit Aether ausgezogen, seine Menge betrug ca. 50 g. Es zeigte einen eigenthümlichen Geruch, konnte um 300° unzersetzt destillirt werden, ohne dass es indessen gelang, eine constant siedende Fraction zu erhalten. Von seiner Reindarstellung musste daher Abstand genommen werden. Als Basis charakterisirte es sich durch seine Fähigkeit, Salze zu bilden und rothes Lakmus-

[1]) Gebhard, diese Berichte XVII, 3037.

papier zu bläuen. Von den Salzen konnte das Pikrat und das Chloroplatinat leicht rein erhalten werden.

Zur Darstellung des Pikrates wurde die Basis in verdünnter Salzsäure gelöst, Pikrinsäure hinzugefügt, von einem zunächst ausfallenden Harz abfiltrirt und das Filtrat längere Zeit stehen gelassen. Es schieden sich aus demselben gelbe Krystalle aus, welche durch Umkrystallisiren aus kochendem Wasser als schöne, gelbe Nädelchen vom Schmelzpunkt 125° erhalten wurden.

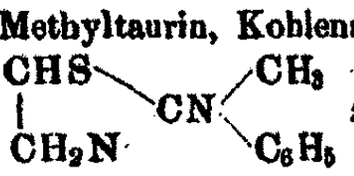
	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
N	16.20	16.09 pCt.

Das Chloroplatinat entsteht in ähnlicher Weise durch Zufügen von Platinchlorid zur verdünnten salzsauren Lösung der Basis und Entfernen des zunächst ausfallenden Harzes. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt, wurde es in grossen orangerothen Krystallen erhalten, welche bei 183—184° schmolzen, aber schon ca. 15° früher zu sintern begannen.

Analyse:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{14}N_2S \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$
Pt	23.64	23.63 pCt.

Die angeführten Analysen führen für die Basis zu der Formel $C_{11}H_{14}N_2S$, welcher man in Anbetracht ihrer Entstehung aus Methylanilin und Allylsenföl, sowie der unten zu beschreibenden Spaltung ihres Oxydationsproductes in β-Methyltaurin, Kohlensäure und Methylanilin nur die Constitution



zuschreiben kann.

2. Aus Jodmethyl und *n*-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff.

Ueberschüssiges Jodmethyl wirkt auf *n*-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff nach einigem Stehen schon in der Kälte unter heftiger Reaction ein. Das Reactionsproduct ist ein Syrup, welchen man mit Wasser löst und durch längeres Kochen der Lösung vom überschüssigen Jodmethyl befreit. Man filtrirt die Lösung nach 24stündigem Stehen und gewinnt durch Hinzufügen von Kali und Ausziehen mittelst Aethers eine flüssige Basis, welche durch ihren Geruch, die Unzersetzlichkeit beim Destilliren (gegen 300°), die Spaltung ihres Oxydationsproductes und ihre Salze sich mit der vorher beschriebenen identisch erweist. Auch von ihr wurde ein bei 125° schmelzendes Pikrat erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$
N	16.45	16.09 pCt.

Ebenso ein gegen 184° unter Zersetzung schmelzendes, schon ca. 15° niedriger sinterndes Chloroplatinat:

	Gefunden	Ber. für $(C_{11}H_{14}N_2S \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	23.50	23.63 pCt.

Oxydation von *n*-Phenylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff und Spaltung des Oxydationsproductes mittelst roher Salzsäure.

Diese beiden Operationen wurden sowohl mit der aus Methylanilin und Allylsenföl als auch mit der aus *n*-Phenylpropylen-ψ-thioharnstoff durch Methylirung erhaltenen Basis ausgeführt, verliefen aber in beiden Fällen so vollständig gleich, dass die Beschreibung für beide gleichzeitig gegeben werden kann. Die Oxydation wird genau wie die zuerst beschriebene mit Kaliumchlorat und Salzsäure ausgeführt. Es scheidet sich jedoch auch nach längerem Stehen nur eine äusserst geringe Menge einer flockigen Materie aus, von welcher die Flüssigkeit durch Filtration befreit wird. Man dampft sie dann auf dem Wasserbade völlig ein, trennt die anorganische von der organischen Materie durch Ausziehen mit absolutem Alkohol unter Zusatz von Aether und erhält nach dem Abdampfen des Auszugs eine klare wasserlösliche syrupöse Masse (8 g aus 5 g Basis), in welcher man das Oxydationsproduct der Basis zu vermuthen hat, welche man aber sogleich der Spaltung mittels roher Salzsäure im Einschlussrohr unterwirft. Diese wird ganz in der oben angegebenen Weise ausgeführt, doch genügt es, 4 Stunden lang auf 150—160° zu erhitzen. Der Rohrinhalt wird filtrirt, auf dem Wasserbade völlig eingedampft und dann mit heissem absolutem Alkohol ausgezogen. Ungelöst bleibt hierbei wiederum β-Methylaurin. Um aus dem absolut-alkoholischen Filtrat das andere Spaltungsproduct, das Methylanilin, zu isoliren, verjagt man den Alkohol, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, filtrirt und treibt aus dem mit Kali übersättigten Filtrat die Basis mit Wasserdämpfen über. Um das Methylanilin analytisch nachzuweisen, wurde das Destillat mit Salzsäure eingedampft und mit Platinchlorid versetzt. Das erhaltene Platinsalz enthielt in lufttrockenem Zustande 31.18 pCt. Platin. Dasjenige des Methylanilins erfordert 31.14 pCt. Platin.

II. s-Allyl-o-Tolylthioharnstoff.

Dieser Harnstoff, über welchen sich Angaben in der Litteratur bisher nicht vorfinden, wurde erhalten, indem man zu einer Lösung von 25 g *o*-Toluidin in 20 ccm gewöhnlichen Alkohols 25 g Allylsenföl goss, das Gemenge kurze Zeit erwärmte und, als der Senfölgeruch fast ganz verschwunden war, auf dem Wasserbade eindampfte; der zurückbleibende lufttrockene Krystallbrei wog 47½ g. Der Körper wurde durch Umkrystallisiren rein erhalten, in perlmutterglänzenden weissen Krystallen vom Schmelzpunkt 98°. Eine Schwefelbestimmung ergab:

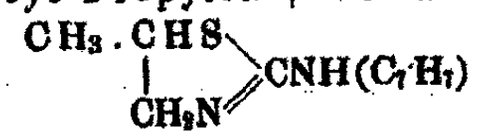
	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$
S	15.26	15.53 pCt.

Der Körper löst sich schon in der Kälte in Chloroform, ist leicht löslich in Eisessig, Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff, schwerer in Aether, wenig löslich in Petroleumäther und unlöslich in Wasser.

Einwirkung roher Salzsäure auf *s*-Allyl-*o*-tolylthioharnstoff.

Diese Operation führt man genau wie bei der analogen Phenylverbindung aus. Die Menge der durch Ammoniak niedergeschlagenen Basis ist auch hier der des angewandten Harnstoffs gleich. Durch Lösen in Alkohol, Hinzufügen von Wasser zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung erhält man die Basis in kleinen rhombischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 126°. Sie sind der Analyse zufolge:

n-*o*-Tolyl-Propylen-ψ-thioharnstoff,



	Gefunden	Ber. für $C_{11}H_{14}N_2S$
C	64.37	64.08 pCt.
H	7.16	6.80 »
N	13.79	13.59 »
S	15.17	15.53 »

Der Körper ist unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, leicht löslich dagegen in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln. Aus Mineralsäuren, worin er sich leicht löst, wird er durch Alkalien flockig krystallinisch niedergeschlagen.

Das Pikrat, welches aus stark verdünnter, heisser, salzsaurer Lösung durch Pikrinsäure krystallinisch gefällt wird, besteht aus kleinen, sehr regelmässig ausgebildeten länglichen Rechtecken vom Schmelzpunkt 175—176°.

Das Chloroplatinat kann man aus verdünnter Salzsäure in orangerothen, bei 177—178° schmelzenden Krystallen erhalten, welche unter dem Mikroskop als schräg abgeschnittene Stäbchen erscheinen.

Einwirkung von Jodmethyl auf *n*-*o*-Tolylpropylen-ψ-thioharnstoff.

Auch hierbei wurden die bei der Methylirung des Phenylkörpers angegebenen Bedingungen genau innegehalten. Lässt man das Reactionsproduct 24 Stunden stehen, so scheiden sich aus demselben Krystalle aus, und beim Umrühren wird die ganze Masse fest. Man hat jetzt das Jodhydrat der methylirten Basis. Durch Lösen desselben in wenig absolutem Alkohol und Hinzufügen von Aether wurde es als krystallinischer Niederschlag erhalten, während nach längerem Stehen aus

der alkoholischen Lösung körnige, unter dem Mikroskop als längliche Sechsecke erscheinende Krystalle vom Schmelzpunkt 165—166° anschiessen. Die aus dem Jodhydrat durch Kali abgeschiedene freie Basis ist ein dem *n*-Phenylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff ähnlich riechendes Oel, das gegen 295° unzersetzt destillirt, aber wie der erwähnte Körper nicht constant siedend erhalten werden konnte. Die Analysen der Salze beweisen für die Basis die Formel $C_{12}H_{16}N_2S$.

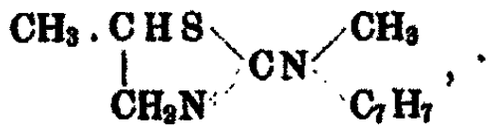
Das in der üblichen Weise hergestellte Pikrat besteht aus gelben Prismen vom Schmelzpunkt 137—138°.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{16}N_2S.C_6H_2(NO_2)_3OH$
N	15.51	15.59 pCt.

Das Chloroplatinat wurde undeutlich krystallinisch erhalten. Beim Erhitzen über 200° zersetzt es sich unter Schwärzung.

	Gefunden	Ber. für $(C_{12}H_{16}N_2S.HCl)_2.PtCl_4$
Pt	22.89	22.85 pCt.

Die Basis kann als *n-o*-Tolylmethylpropylen-ψ-thioharnstoff,



bezeichnet werden.

Die Oxydation des *n-o*-Tolylmethylpropylen-ψ-thioharnstoffs und die Spaltung des Oxydationsproductes verliefen ganz wie bei der Phenylverbindung geschildert. Unter den Spaltungsproducten wurde wieder das erwartete β-Methyltaurin isolirt und durch folgende Analyse als solches charakterisirt.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_9NSO_3$
C	26.15	25.90 pCt.
H	6.92	6.47 «

Auch der Versuch in der Tolylreihe bestätigte also für die mit aromatischen Radikalen substituirten Propylenpseudothioharnstoffe die Formel:

III. s-Allyl-α-Naphtylthioharnstoff.

Der genannte Thioharnstoff wurde nach Zinin's[1]) Vorschrift aus Allylsenföl und α-Naphtylamin erhalten; sein Schmelzpunkt liegt aber um 15° höher als der von Zinin angegebene, nämlich bei 145°. Die

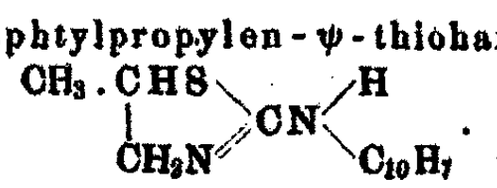
[1]) Zinin, Ann. Chem. Pharm. 84, 346.

Reinheit des erhaltenen Körpers wurde durch folgende Schwefelbestimmung dargethan:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2S$
S	13.27	13.22 pCt.

Zur Umlagerung dieses Harnstoffs in den isomeren Pseudoharnstoff digerirt man ihn 4—5 Stunden lang mit der fünffachen Menge roher Salzsäure. Aus der klaren Lösung erhält man durch Zusatz von Ammoniak eine weisse Fällung, welche durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Wasser zur heissen Lösung bis zur beginnenden Trübung in sehr deutlich ausgebildete rhombische Täfelchen vom Schmelzpunkt 134° verwandelt wird. Diese bestehen aus

n-*α*-Naphtylpropylen-*ψ*-thioharnstoff,



Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2S$
C	69.68	69.42 pCt.
H	6.17	5.79 »
N	11.76	11.57 »
S	13.27	13.22 »

Aehnlich den vorher beschriebenen Basen löst sich dieser Pseudothioharnstoff leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Benzol, schwerer in Aether, und nicht in Petroleumäther und Wasser.

Das Pikrat besteht aus länglich rechteckigen Stäbchen. Schmelzpunkt 192°.

Das Chloroplatinat ist ein orangefarbenes, krystallinisches Salz, welches bei 205—206° unter Aufschäumen schmilzt. Es kann aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt werden.

---

535. K. Heumann und Hermann Rey: Ueber Farbstoffe aus der Gruppe der Benzeïne.

(Eingegangen am 14. November.)

Die von O. Döbner im Jahre 1878 aus Benzotrichlorid und Phenolen zuerst dargestellten Benzeïne besitzen zwar gewisse Aehnlichkeit mit den Phtaleïnen, sind aber so schwache Farbstoffe, dass sie keine Bedeutung in der Technik erlangt haben. Da indess das Phtaleïn des Dimethylmetaamidophenols (das Rhodamin) dem Fluor-

esceïn in tinktorialer Beziehung so sehr überlegen ist, so war es nicht unwahrscheinlich anzunehmen, dass auch das Benzeïn des Dimethylmetaamidophenols im Gegensatz zum Resorcinbenzeïn ein schöner Farbstoff sein dürfte. Diese Vermuthung veranlasste den Einen von uns (H.) Ende Mai d. J. jenen Körper darzustellen.

Die bei Einwirkung von Benzotrichlorid auf Monoalkyl- und Dialkyl-*m*-Amidophenole entstehenden Producte erwiesen sich in der That als schöne rothe bis violette Farbstoffe, welche an Stärke, Aechtheit und in der Nüance grosse Aehnlichkeit mit den entsprechenden Rhodaminen zeigen, aber etwas blaustichiger sind und röthere Fluorescenz besitzen.

Eine ausführliche Untersuchung dieser neuen Farbstoffe, welche wir als Rosamine bezeichnen wollen, ist von uns begonnen worden; einstweilen mögen folgende Mittheilungen dazu dienen, dass uns das erwähnte Arbeitsfeld einige Zeit überlassen bleibt[1]).

Die »Gesellschaft für chemische Industrie in Basel« hat uns das zur Untersuchung nöthige Material freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür wir zu bestem Dank verpflichtet sind.

Tetramethylrosamin.

Benzotrichlorid (1 Mol.) wirkt auf Dimethyl-*m*-Amidophenol (2 Mol.) bei 50—60° ein; die Reaction ist aber von so starker Wärmeentwickelung begleitet, dass es um Harzbildung zu vermeiden vortheilhaft scheint, Sand oder Benzol als Verdünnungsmittel hinzuzufügen. Man hält die Temperatur bei ca. 60° und vollendet schliesslich die Reaction durch Erhitzen auf dem Wasserbad. Aus der dunkelrothen Masse werden durch Einleiten von Wasserdampf etwaige Rückstände an Benzotrichlorid und seinen Verunreinigungen abgetrieben, worauf man durch Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser den Farbstoff in Lösung bringt. Durch Kochsalz wird er hierauf ausgesalzen und scheidet sich in Form dunkelrother Flocken ab.

Zur Reinigung des Farbstoffes ist Lösen in Wasser und theilweises Fällen mit Soda von Vortheil, weil hierbei zunächst harzige Producte niedergeschlagen werden. Aus dem Filtrat fällt man die Farbstoffbase mit Soda oder Ammoniak und erhält sie als dunkelrothen flockigen Niederschlag.

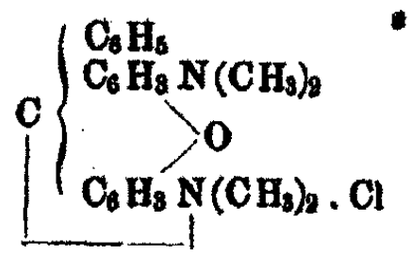
Das zur Analyse dienende Material wurde aus diesem Niederschlag gewonnen, indem man denselben nach dem Trocknen mit

---

[1]) Bezügliche Patentanmeldungen sind Anfangs Juli d. J. von der Gesellschaft für chem. Industrie in Basel eingereicht worden. Wie uns nachträglich bekannt wurde, sind in Deutschland noch von zwei anderen Seiten Patentgesuche über Benzeïnderivate des *m*-Amidophenols eingesandt worden.

Benzol behandelte, worin sich harzige Stoffe zuerst (nebst etwas Base) lösten. Aus der Lösung der rückständigen Base in Salzsäure krystallisirte das Chlorhydrat in Form schwarzrother Nadeln mit stahlblauem Reflex.

Die Formel:

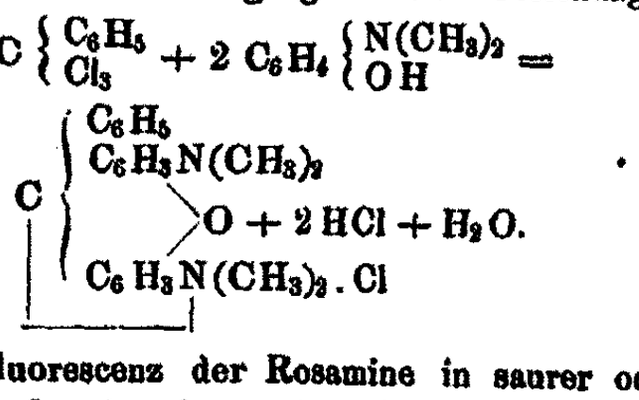


verlangt 9.37 pCt. Chlor und 7.40 pCt. Stickstoff. Gefunden: 9.43 pCt. Chlor und 7.89 pCt. Stickstoff.

Das Platindoppelsalz fällt bei Zusatz von Platinchlorid zur Lösung des Chlorhydrates als dunkelrother, in Wasser etwas löslicher Niederschlag aus.

Berechnet für $[C_{23}H_{23}N_2OCl]_2PtCl_4$; beträgt der Platingehalt 17.75 pCt. Gefunden 17.78 pCt.

Darnach lässt sich der zwischen Benzotrichlorid und Dimethyl-*m*-Amidophenol stattfindende Vorgang durch die Gleichung ausdrücken:



Die starke Fluorescenz der Rosamine in saurer oder neutraler Lösung steht mit der Annahme einer inneren Anhydridbildung im vollen Einklang.

Von anderen Salzen des Tetramethylrosamins haben wir noch das Oxalat und das Nitrat dargestellt. Ersteres bildet dunkelgrüne, letzteres stahlblaue Nadeln.

Die Salze des Tetramethylrosamins lösen sich in Wasser und Alkohol sehr leicht mit prachtvoller blaurother Farbe und sehr lebhafter gelbrother Fluorescenz. Das Absorptionsspectrum ist dem des Rhodamins zum Verwechseln ähnlich; es zeigt einen intensiven Streifen im Grün und daran anschliessend schwache Absorption bis zum Blau.

Die Lösung des Farbstoffes in concentrirter Schwefelsäure ist orangegelb; Zusatz von Wasser ändert die Farbe in Roth um.

Seide und Wolle werden von Tetramethylrosamin im schwach angesäuerten Bad rosa bis dunkelblauroth gefärbt. Jute färbt sich ebenfalls direct aus neutralem Bad. Die Färbungen auf Seide und

Jute zeigen gelbrothe Fluorescenz, welche durch Aviviren mit Schwefelsäure noch feuriger wird. Tannirte Baumwolle färbt sich bläulicher als obige Fasern. Die Farbbäder werden vollständig ausgezogen.

Durch Zinkstaub werden die Rosamine sowohl in saurer als alkalischer Lösung entfärbt. Die Flüssigkeit röthet sich an der Luft nicht wieder.

Zusatz von Natronlauge erzeugt in den Farbstofflösungen meist keine sofortige Fällung; die Flüssigkeit ändert ihre Farbe in bläulicheres Roth und verliert etwas an ihrer Fluorescenz. Es scheint sich ein Natriumsalz des Benzeïns zu bilden, welches ja noch Hydroxylgruppen enthält, deren Wasserstoff durch Natrium ersetzbar sein dürfte. Diese alkalische Rosaminlösung färbt ungebeizte Baumwolle leicht intensiv rosaroth; es können sogar tief dunkelrothe Töne erzielt werden, aber durch kochende Seifenlösung, ja durch lange dauerndes Behandeln mit Wasser lässt sich der Farbstoff mehr und mehr abziehen. — Bei längerem Stehen der alkalischen Flüssigkeit tritt Abscheidung der Base ein.

Zum Zweck der Analyse wurde aus der Lösung des schön krystallisirten Chlorhydrats die Tetramethylrosaminbase durch Zusatz von Natronlauge und Ausschütteln mit Benzol gewonnen. Das beim Verdunsten der Benzollösung hinterbleibende Product gab im Vacuum getrocknet folgende Zahlen bei der Verbrennung:

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{23}N_3(OH)_3$
C	73.21	73.03 pCt.
H	7.23	6.87 »

Ob diese Formel in der That die richtige ist, oder ob analog wie bei Resorcinbenzeïn eine wasserärmere anzunehmen ist, wollen wir vorerst noch unentschieden lassen, da bei dem grossen Molecülargewicht die Zahlendifferenzen nur klein sind.

Tetraäthylrosamin wird in analoger Weise wie die Methylverbindung aus Diäthyl-*m*-Amidophenol und Benzotrichlorid erhalten. Die Salze des Tetraäthylrosamins färben bedeutend blaustichiger als die des Tetramethylrosamins.

Analog erzeugt *m*-Oxydiphenylamin mit Benzotrichlorid einen schön violetten Farbstoff. Derselbe ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in Alkohol. Ohne Zweifel ist er als ein Diphenylrosamin aufzufassen.

Ueber einige weitere Bildungsweisen der Rosamine und über Derivate der letzteren gedenken wir später zu berichten.

Zürich. Technisch-chemisches Laborat. des Polytechnikums.

---

536. Karl Auwers und Victor Meyer: Notiz über Dicarbonsäuren von der Formel $C_8H_{14}O_4$.

(Eingegangen am 15. November.)

Aus dem eben erschienenen Heft 14 der »Berichte« ersehen wir, dass Hr. N. Zelinsky [1]) mit der Synthese von symmetrischen Dimethyladipinsäuren beschäftigt ist. Dies veranlasst uns zu der folgenden kurzen Bemerkung:

Im weiteren Verlaufe unserer Untersuchungen über die Säuren, welche bei Einwirkung von Silber auf α-Bromisobuttersäureester entstehen [2]), haben wir Beobachtungen gemacht, welche uns die Vermuthung nahe legen, dass von diesen beiden Säuren nur die flüchtige Tetramethylbernsteinsäure ist, die nicht flüchtige dagegen symmetrische $\alpha\alpha$-Dimethyladipinsäure,

$$\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}\!\!>\!CH\,.\,CH_2\,.\,CH_2\,.\,CH\!<\!\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}.$$

Die Entstehung dieser Säure wäre leicht zu erklären. Nach Hell zerfällt bei der erwähnten Reaction ein Theil der α-Bromisobuttersäure in Bromwasserstoff und Methacrylsäure, aus deren Vereinigung aber geht nach Fittig und Engelhorn [3]) β-Bromisobuttersäure hervor. Das normale Einwirkungsproduct des Silbers auf diese Säure würde die genannte Dimethyladipinsäure sein.

Um die Richtigkeit dieser Vermuthung zu prüfen, haben wir das Studium der β-Bromisobuttersäure, zumal ihres Verhaltens gegen moleculares Silber, in Angriff genommen.

Wir gedenken diese bereits im Gange befindlichen Versuche zu Ende zu führen, ohne damit in das Gebiet, welches Hr. Zelinsky in so erfolgreicher Weise bearbeitet, eingreifen zu wollen.

Nachschrift: Nach Absendung dieser Notiz erhielten wir durch die Freundlichkeit des Hrn. Prof. Hell den Abdruck einer bereits vor 11 Jahren als Dissertation erschienenen, aber sonst nicht publicirten Abhandlung eines seiner Schüler, in welcher ähnliche Betrachtungen sowie eine Anzahl interessanter Versuche über den Gegenstand enthalten sind.

Heidelberg, den 14. Nov. 1889. Universitäts-Laboratorium.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2827.

[2]) Hell, diese Berichte X, 2229; Auwers und V. Meyer, ibid. XXII, 2011.

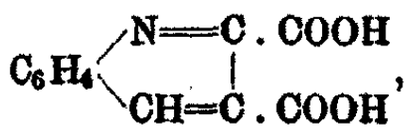
[3]) Ann. Chem. Pharm. 200, 65.

537. O. Doebner und J. Peters: Ueber α-Cinnamenylcinchoninsäure und α-γ-Chinolindicarbonsäure.

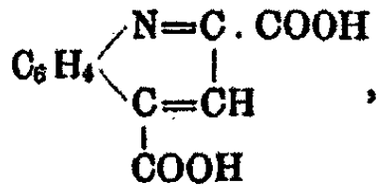
[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Halle.]

(Eingegangen am 2. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

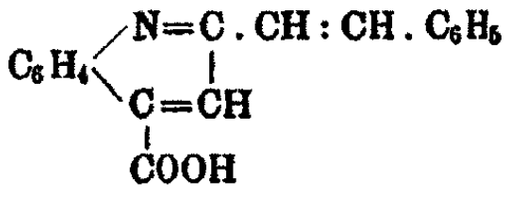
Von den drei von der Theorie angedeuteten Dicarbonsäuren des Chinolins, welche beide Carboxylgruppen im Pyridinkern enthalten, ist bis jetzt nur die α-β-Chinolindicarbonsäure,



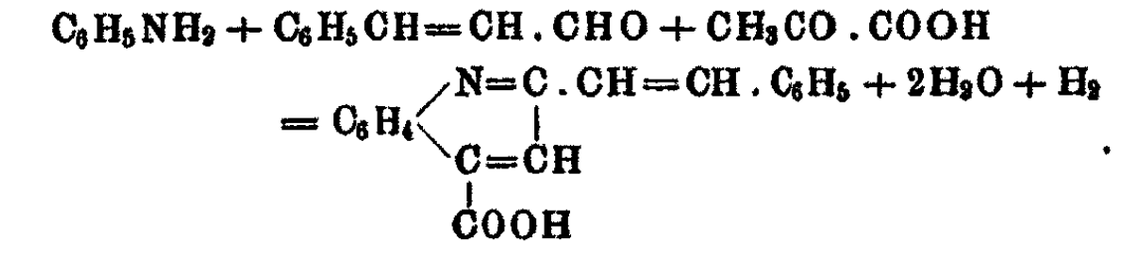
bekannt, welche von Gräbe und Caro[1]) durch Oxydation des Acridins mittelst Kaliumpermanganat erhalten und als Acridinsäure bezeichnet wurde. Die nachfolgend beschriebene α-γ-Chinolindicarbonsäure,



entsteht durch Oxydation der α-Cinnamenylcinchoninsäure,



welche letztere nach einem von dem Einen von uns schon vielfach zu Synthesen von α-Alkylcinchoninsäuren angewandten Verfahren[2]) durch Einwirkung von Zimmtaldehyd und Brenztraubensäure auf Anilin dargestellt wurde. Diese Reaction vollzieht sich nach der Gleichung:



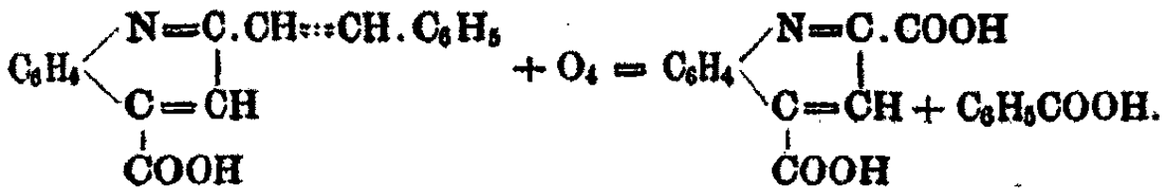
Die α-Cinnamenylcinchoninsäure wird durch Kaliumpermanganat

---

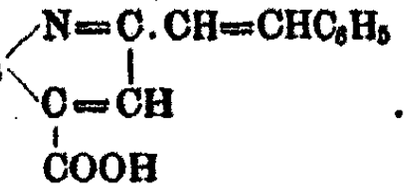
[1]) Gräbe und Caro, diese Berichte XIII, 100.

[2]) O. Doebner, Ann. Chem. Pharm. 242, 265; 249, 98; diese Berichte XX, 277.

in alkalischer Lösung in der Kälte glatt zu α-γ-Chinolindicarbonsäure und Benzoësäure oxydirt:



Nachfolgend geben wir die Beschreibung der einzelnen Versuche.

α-Cinnamenylcinchoninsäure, 

Behufs Darstellung der α-Cinnamenylcinchoninsäure wird 1 Mol. Zimmtaldehyd und 1 Mol. Brenztraubensäure in absolutem Alkohol gelöst und zu dieser Lösung ganz allmählich (bei Anwendung von 50 g Brenztraubensäure, 52 g Anilin und 75 g Zimmtaldehyd etwa innerhalb 15 Minuten) eine alkoholische Lösung von Anilin mittelst Tropftrichters hinzugefügt. Die Flüssigkeit, welche hierbei sich erwärmt und weinrothe Färbung annimmt, wird sodann noch 4—5 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht. War die alkoholische Lösung nicht allzu verdünnt, so scheidet sich nach dem Erkalten die α-Cinnamenylcinchoninsäure grösstentheils in Krystallen aus, eine weitere Menge gewinnt man durch partielles Eindampfen der Lösung. Die Krystalle werden durch Auswaschen mit Aether von anhaftenden harzartigen Nebenproducten befreit und durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigt. Wegen der überwiegenden Bildung amorpher Nebenproducte ist die Ausbeute an reiner Säure eine ziemlich ungünstige. Aus 50 g Brenztraubensäure wurden 10 g derselben gewonnen.

Die Cinnamenylcinchoninsäure entsteht auch — jedoch in noch geringerer Ausbeute — wenn Zimmtaldehyd, Brenztraubensäure und Anilin in ätherischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur auf einander wirken. In diesem Falle scheidet sie sich neben einem indifferenten Körper aus, von welchem sie durch verdünnte Natronlauge getrennt werden kann. Dieser Körper krystallisirt aus Eisessig in gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 194°, ist sehr schwer löslich in Alkohol und Aether und besitzt die Zusammensetzung $C_{24}H_{20}N_2O$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	81.82	81.92	—	pCt.
H	5.68	5.86	—	»
N	7.96	—	8.31	»

Derselbe ist nach folgender Reaction entstanden:

$$C_9H_8O + C_3H_4O_3 + 2C_6H_7N = C_{24}H_{20}N_2O + 3H_2O.$$

Die α-Cinnamenylcinchoninsäure krystallisirt in gelben, glänzenden Nadeln, welche bei 295° unter Entwicklung von Kohlensäure schmelzen. Ihre Analyse ergab folgende Werthe:

	Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2$	Gefunden I.	II.
C	78.55	78.25	— pCt.
H	4.73	5.04	— »
N	5.09	—	5.18 »

Die Säure ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol, Benzol, Chloroform, Petroleumäther, kaltem Eisessig, leichter löslich in heissem Alkohol, besonders nach Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure. Letztere Lösung zeigt grüne Fluorescenz. In Alkalien und Alkalicarbonaten löst sie sich auf und wird durch Säuren wieder gefällt. Aus ihrer Lösung in Ammoniak scheidet sie sich beim Verdunsten des letzteren in seideglänzenden, gelben Nadeln aus. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie beim Erwärmen auf.

Salze der α-Cinnamenylcinchoninsäure.

Das Kalium-, Natrium- und Ammoniumsalz sind leicht löslich in Wasser. Das Calcium- und Baryumsalz fallen aus der Lösung des Ammoniumsalzes bei Zusatz von Chlorcalcium und Chlorbaryum in weissen Flocken aus.

Das Magnesiumsalz, $(C_{18}H_{12}NO_2)_2Mg$, krystallisirt aus Wasser in concentrisch gruppirten, seideglänzenden, gelben Nadeln.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Mg	4.19	3.86	4.53 pCt.

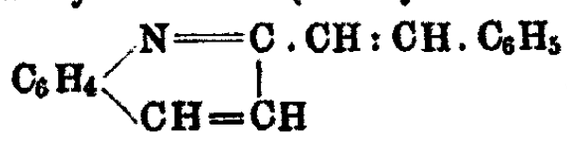
Das Silbersalz, $C_{18}H_{12}NO_2Ag$, wird aus der Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in weissen Flocken gefällt.

	Berechnet	Gefunden
Ag	28.27	28.31 pCt.

Das Nickelsalz und Kupfersalz werden als gelbgrüne Niederschläge gefällt.

Das Zinksalz und Bleisalz sind gelbe Niederschläge.

α-Cinnamenylchinolin (Benzylidenchinaldin),



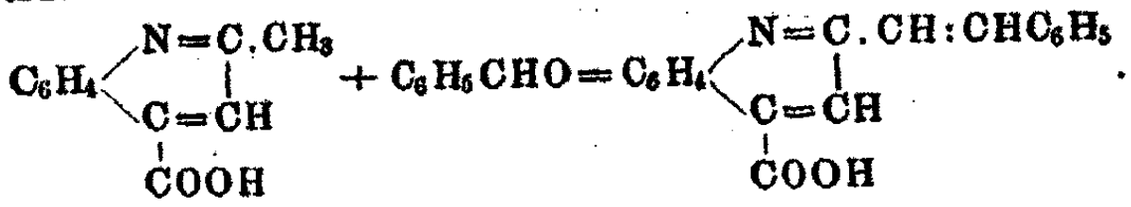
Die α-Cinnamenylcinchoninsäure spaltet sich bei der Destillation in Kohlensäure und Benzylidenchinaldin. Letzteres geht dabei als dunkelbraunes Oel über, welches beim Erkalten erstarrt. Von ge-

ringen Mengen unveränderter Säure durch verdünnte Natronlauge getrennt, wird die Base in heissem Alkohol gelöst und die Lösung mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Sie krystallisirt dann in weissen Nadeln aus, die bei 100° schmelzen.

	Ber. für $C_{17}H_{13}N$	Gefunden
C	88.31	87.94 pCt.
H	5.63	5.73 »
N	6.06	— »

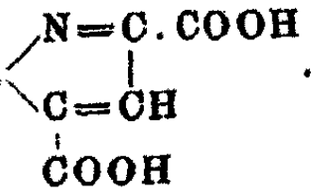
Die Base ist identisch mit dem Benzylidenchinaldin, welches Jacobsen und Reimer[1]) durch Erhitzen von Chinaldin mit Benzaldehyd und Chlorzink darstellten.

Es sei hierbei erwähnt, dass auch die α-Cinnamenylcinchoninsäure in ganz analoger Weise beim Erhitzen von α-Methylcinchoninsäure (Aniluvitoninsäure) mit Benzaldehyd und Chlorzink erhalten wird:



Die auf diesem Wege gewonnene Säure wurde durch ihren Schmelzpunkt (295°), sowie durch die Analyse mit der aus Zimmtaldehyd dargestellten Säure identificirt.

Oxydation der α-Cinnamenylcinchoninsäure.

α-γ-Chinolindicarbonsäure, 

Die Oxydation der α-Cinnamenylcinchoninsäure wird in folgender Weise ausgeführt:

5 g der Säure werden in Natronlauge gelöst, die Lösung auf ½ L verdünnt. Zu dieser Lösung fügt man allmählich eine Lösung von 7.5 g Kaliumpermanganat in ½ L Wasser. Die Flüssigkeit nimmt sofort eine grüne Färbung an, es tritt der Geruch nach Benzaldehyd auf, der dann wieder verschwindet. Nach 24stündigem Stehen filtrirt man die wasserhelle Flüssigkeit von dem ausgeschiedenen Mangansuperoxyd ab und dampft sie bis auf ⅓ ihres Volumens ein. Die noch heisse Flüssigkeit wird mit verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheidet sich hierauf die α-γ-Chinolindicarbonsäure in Form kleiner Nadeln

[1]) Jacobsen und Reimer, diese Berichte XVI, 2606.

aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser gereinigt werden. Die von der Säure abfiltrirte Flüssigkeit wird mit Aether ausgeschüttelt, welcher neben einer geringen Menge der Säure Benzoësäure aufnimmt. Letztere lässt sich von der α-γ-Chinolindicarbonsäure durch verdünnten Alkohol leicht trennen, in welchem diese unlöslich ist.

Die Benzoësäure wurde durch ihren Schmelzpunkt (120°) und durch die Analyse identificirt.

Die Analyse der neuen Säure gab die einer Chinolindicarbonsäure, $C_{11}H_7NO_4$, entsprechenden Zahlen.

Ber. für $C_{11}H_7NO_4$		Gefunden I.	II.	
C	60.83	60.39	—	pCt.
H	3.23	3.31	—	»
N	6.45	—	6.25	»

Die α-γ-Chinolindicarbonsäure krystallisirt aus heissem Wasser in feinen, farblosen Nadeln, die bei 246° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist schwer löslich in kaltem Wasser, sowie in Alkohol und Aether, unlöslich in Benzol, Chloroform und Petroleumäther, löslich in heissem Amylalkohol. Alkalien und kohlensaure Alkalien lösen sie leicht auf, ebenso verdünnte Säuren beim Erwärmen.

Salze der α-γ-Chinolindicarbonsäure.

Das Calciumsalz, $C_{11}H_5NO_4Ca$ scheidet sich bei Zusatz von Chlorcalcium zur Lösung des Ammoniumsalzes der Säure nach einiger Zeit in feinen, weissen seideglänzenden Nadeln ab.

	Berechnet	Gefunden
Ca	15.70	16.09 pCt.

Das Baryumsalz, $C_{11}H_5NO_4Ba$, in gleicher Weise wie das Calciumsalz dargestellt, scheidet sich in langen, büschelförmig gruppirten Nadeln aus. Das bei 120° getrocknete Salz gab folgende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
Ba	38.92	39.14 pCt.

Das Kupfersalz, $C_{11}H_5NO_4Cu + H_2O$, durch Fällung der Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung erhalten, bildet einen blaugrünen Niederschlag, der in Wasser schwer löslich ist. Das lufttrockene Salz enthält 1 Mol. Krystallwasser, welches bei 100° entweicht.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.07	6.34 pCt.
Ber. für $C_{11}H_5NO_4Cu$		Gefunden
Cu	22.80	23.14 pCt.

Das Silbersalz, $C_{11}H_5NO_4Ag_2$ scheidet sich als weisser, sehr gelatinöser Niederschlag ab, der sich an der Luft bald schwärzt.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Ag	50.12	49.80	50.58 pCt.

Das Zinksalz, Nickelsalz, Mangansalz und Bleisalz der Säure werden als weisse, in Wasser unlösliche Niederschläge gefällt.

Erhitzt man die α-γ-Chinolindicarbonsäure über ihren Schmelzpunkt, so zersetzt sie sich theilweise in Kohlensäure und Chinolin, während ein anderer Theil unzersetzt sublimirt. Durch Erhitzen mit Aetzkalk wird sie in Chinolin und Kohlensäure gespalten.

---

538. Jos. Reuland: Ueber Abkömmlinge des Diphenylins.

(Eingegangen am 15. November.)

I. Dibenzylidendiphenylin,

$$C_6H_4N = CH.C_6H_5$$
$$C_6H_4N = CH.C_6H_5$$

1 Mol. Diphenylin wird mit 2 Mol. Bittermandelöl mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Schon beim Zusammenbringen der beiden Körper tritt die Reaction unter Trübung ein. Man erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis alles Wasser verdunstet und das Reactionsproduct klar geworden ist. Dasselbe neigt sehr zur Harzbildung und ist als solches leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwieriger löslich in Ligroïn. Aus der ätherischen Lösung scheiden sich auf Zusatz von Ligroïn kleine rundliche Krystalle in sehr geringer Menge ab. Der so erhaltene Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, löst sich jedoch leicht in Benzol und krystallisirt aus Benzol und Alkohol in gelben, seidenglänzenden Blättchen. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei 232—233°. Die Ausbeute war so gering, dass von einer Analyse abgesehen werden musste.

Dimetanitrobenzylidendiphenylin,

$$C_6H_4N = CH.C_6H_4NO_2\ (3)$$
$$C_6H_4N = CH.C_6H_4NO_2\ (3)$$

1 Mol. Diphenylin wird in wenig Alkohol gelöst und mit 2 Mol. Metanitrobenzaldehyd einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Die Reaction tritt sofort ein und ist nach kurzer Zeit beendet. Das aus-

geschiedene gelbe Krystallmehl löst sich leicht in Benzol, schwieriger in Alkohol und wird aus einer Mischung von Benzol und Alkohol umkrystallisirt. Erhalten wurde der Körper als feines, gelbes, krystallinisches Pulver. Der Schmelzpunkt liegt bei 184—185°.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0.1675 g gaben 0.426 Kohlensäure und 0.065 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.00	4.31 pCt.
C	69.33	69.31 »

0.124 g gaben 13.8 ccm Stickstoff bei 18° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12.44	12.54 pCt.

Diparanitrobenzylidendiphenylin,

$$C_6H_4N = CH . C_6H_4NO_2 \ (4)$$
$$C_6H_4N = CH . C_6H_4NO_2 \ (4)$$

Dieser Körper wurde auf dieselbe Weise wie der mit Metanitrobenzaldehyd dargestellt. Er stellt ein rothgelbes Krystallmehl dar. Der Schmelzpunkt liegt bei 208°.

0.155 g gaben 0.393 Kohlensäure und 0.0581 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.00	4.16 pCt.
C	69.33	69.14 »

0.224 g lieferten 24.5 ccm Stickstoff bei 15° und 783 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12.44	12.33 pCt.

Diorthooxybenzylidendiphenylin,

$$C_6H_4N = C_6H_4OH \ (2)$$
$$C_6H_4N = C_6H_4OH \ (2)$$

1 Mol. Diphenylin wird mit 2 Mol. Salicylaldehyd einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, bis das Condensationsproduct klar geworden ist, sodann in absolutem Alkohol gelöst und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt. Aus der alkoholischen Lösung scheidet sich der Körper in hübschen gelben Krystallblättern aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 145°.

0.163 g gaben 0.476 Kohlensäure und 0.08 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	5.10	5.44 pCt.
C	79.60	79.63 »

0.365 g gaben 24 ccm Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	7.14	7.56 pCt.

Difurfuroldiphenylin, $\begin{matrix} C_6H_4N = C_5H_4O \\ C_6H_4N = C_5H_4O \end{matrix}$

Ein Versuch, diesen Körper wie die übrigen Condensationen zu gewinnen, misslang, indem das Product schnell zur Harzbildung neigte. Es wurde deshalb folgendes Verfahren eingeschlagen: 3 g Diphenylin wurden in 100 g absolutem Alkohol gelöst und nach erfolgter Lösung 3 g Furfurol zugesetzt. Nach 20stündigem Stehenlassen hatte sich das Furfuroldiphenylin in Form glänzend gelber Blättchen abgesetzt. Diese wurden von der überstehenden Flüssigkeit getrennt und aus absolutem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 137°. Das Furfurolderivat giebt in alkoholischer Lösung mit Mineralsäuren, namentlich mit Salzsäure, prachtvoll rothgefärbte Verbindungen.

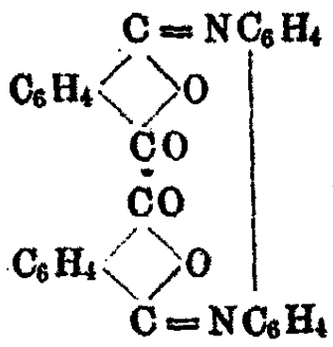
0.2324 g gaben 0.663 Kohlensäure und 0.0971 Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.70	4.64 pCt.
C	77.64	77.79 »

0.1807 g gaben 13 ccm Stickstoff bei 8° und 741 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	8.23	8.47 pCt.

Phtalodiphenylin,



2 Mol. Phtalsäureanhydrid und 1 Mol. Diphenylin wurden innig gemischt und 2 Stunden lang im Oelbade auf 115—120° erhitzt. Die etwas grün gefärbte Schmelze wurde mit Wasser ausgekocht, der Rückstand nach dem Trocknen in Eisessig gelöst und zur Krystallisation bei Seite gestellt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig wurde der Körper in glänzend weissen Krystallblättchen erhalten. Der Schmelzpunkt desselben liegt bei 255—257°.

0.1921 g gaben 0.5317 g Kohlensäure und 0.0632 g Wasser.

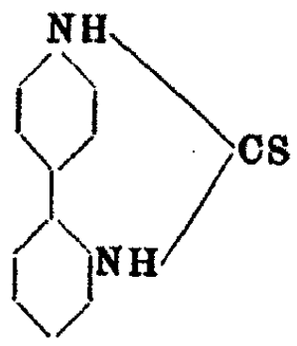
	Berechnet	Gefunden
H	3.60	3.65 pCt.
C	75.60	75.44 »

0.1711 g gaben 10 ccm Stickstoff bei 18° und 745 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	6.31	6.61 pCt.

Sulfocarbodiphenylin, $CS<^{NHC_6H_4}_{NHC_6H_4}$

5 g Diphenylin wurden mit 15 g absolutem Alkohol und 15 g Schwefelkohlenstoff 18 — 20 Stunden am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt, bis keine Schwefelwasserstoff-Entwicklung mehr wahrnehmbar war, sodann der Alkohol und Schwefelkohlenstoff abdestillirt. Der zurückbleibende etwas braun gefärbte Thioharnstoff, erwies sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlöslich und wurde mehrere Male mit heissem Alkohol und Aether ausgewaschen. Zur Analyse konnte durch Kochen mit viel Eisessig und späteres Abdestilliren des grössten Theiles ein genügend reiner Körper erhalten werden. Derselbe schmilzt bei 238°. Mit concentrirter Salzsäure erhitzt trat kein Senfölgeruch auf. Dem Körper kommt nach den gefundenen Procentzahlen obige Formel zu und ist die Constitution desselben wahrscheinlich die folgende:



0.108 g gaben 0.272 g Kohlensäure und 0.046 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.42	4.73 pCt.
C	69.02	68.56 »

0.176 g gaben 19 ccm Stickstoff bei 15° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	12.39	12.47 pCt.

0.18 g gaben 0.177 g Baryumsulfat.

	Berechnet	Gefunden
S	14.16	13.49 pCt.

II. Diphenylenbisazo-β-naphtol, $^{C_6H_4N=N.C_{10}H_6OH}_{C_6H_4N=N.C_{10}H_6OH}$

1 Mol. Diphenylin wurde in 4 Mol. Salzsäure gelöst und unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit zugesetzt. Nach vollendeter Diazotirung wurde die Tetrazoverbindung filtrirt und in der Kälte einer filtrirten Lösung von β-Naphtol in der eben genügenden Menge Kalilauge zugesetzt. Der Azofarbstoff schied sich sofort als braunrother Körper ab. Derselbe wurde nach dem Auswaschen auf der Pumpe auf Thontellern getrocknet und wiederholt aus Benzol um-

krystallisirt, um ihn von den anhaftenden harzigen Bestandtheilen zu befreien. Der Körper schmilzt bei 243—245° und löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit hochrother Farbe auf.

0.1465 g gaben 0.415 g Kohlensäure und 0.0555 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.45	4.22 pCt.
C	77.73	77.53 »

0.182 g gaben 17.8 ccm Stickstoff bei 10° und 742 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	11.33	11.43 pCt.

Diphenylenbisazoresorcin, $\begin{matrix} C_6H_4N=N.C_6H_3(OH)_2 \\ C_6H_4N=N.C_6H_3(OH)_2 \end{matrix}$.

Dieser Farbstoff wurde auf dieselbe Weise wie der mit β-Naphtol erhalten, indem die Tetrazoverbindung zu einer Lösung von 2 Mol. Resorcin in genau 2 Mol. Kalihydrat in der Kälte zugesetzt wurde. Der abgeschiedene Farbstoff wurde, da er nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte, zu seiner Reinigung mehrere Male in Kalilauge gelöst und durch Einleiten von Kohlensäure wieder gefällt, sodann getrocknet, in Alkohol gelöst und die alkoholische Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Er blieb dann als rothbraunes Pulver zurück.

0.17 g gaben 0.421 g Kohlensäure und 0.07 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.22	4.57 pCt.
C	67.6	67.53 »

0.235 g gaben 27.5 ccm Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13.14	13.46 pCt.

Diphenylenbisazodimethylanilin.

Dieser Farbstoff wurde als metallglänzender rother Niederschlag erhalten, indem ich die Tetrazoverbindung des Diphenylins auf Dimethylanilin einwirken liess. Derselbe konnte jedoch nicht genügend rein zur Analyse erhalten werden, weil ihm hartnäckig harzige Bestandtheile anhafteten. Jedenfalls kommt dem Körper die Formel

$$\begin{matrix} C_6H_4N=N.C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N=N.C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$$ zu.

Die erhaltenen Azofarbstoffe färben orange in den verschiedenen Nüancen.

III. Tetramethyldiphenylin, $\begin{matrix} C_6H_4N(CH_3)_2 \\ C_6H_4N(CH_3)_2 \end{matrix}$.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine grössere Menge Diphenylin in das salzsaure Salz übergeführt und von dem trocknen Salz

1 Mol. mit 4 Mol. Methylalkohol in Glasröhren eingeschmolzen und während 2 Stunden im Schiessofen auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der zähflüssige, etwas grün gefärbte Röhreninhalt in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und mit Kalilauge die Basen abgeschieden; hierbei machte sich ein starker Fischgeruch bemerkbar, der auch der reinen Base immer etwas anhaftet. Die abgeschiedenen Basen wurden dann mit Aether extrahirt, der Aether abdestillirt und der Rückstand längere Zeit mit dem 3 fachen Volumen Essigsäureanhydrid gekocht, um etwa unzersetztes Diphenylin oder mitgebildetes Dimethyldiphenylin in die Acetylverbindung überzuführen. Alsdann wurde die Essigsäure abdestillirt und der Rückstand fractionirt. Bei 333—345° und 750 mm Druck ging ein hellgelbes Oel über, welches schon nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrte. Zur Reinigung wurden die Krystalle auf dem Thonteller getrocknet und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Schon nach einigen Tagen hatten sich hübsche grosse Krystalle aus der alkoholischen Lösung abgeschieden. Hr. Dr. Liweh im hiesigen mineralogischen Institut hatte die Freundlichkeit, die Krystalle näher zu untersuchen und war das Resultat dieser Untersuchung folgendes:

Krystallsystem monosymmetrisch, die Krystalle sind prismatisch durch vorherrschendes Ortho- und Klino-Pinakoïd. Die Flächen zeigen ausserdem noch eine Domen- resp. Pyramidenfläche. Für Messungen waren die Krystalle wegen abgerundeter Kanten nicht geeignet. Die Krystalle spalten vollkommen parallel das Klinopinakoïd. Das Klinopinakoïd ist auch Axenebene. Auf dem Orthopinakoïd ist im convergent polarisirten Lichte eine Axe sichtbar.

Beim Brechen der Krystalle oder Reiben derselben an einander bemerkte ich ein eigenthümliches Leuchten mit blauem Lichte, welches beim Reiben der Krystalle auf einem Uhrglase in der Dunkelheit noch stärker zum Vorschein kam. Hr. Professor Dr. E. Wiedemann untersuchte die Eigenschaften dieses Körpers näher. Entsprechend der Ausdrucksweise des Hrn. Professors Dr. E. Wiedemann zeigt der Körper eine lebhafte Triboluminescenz, eine Untersuchung mit dem Phosphoreskop ergab eine lang andauernde Phosphorescenz oder Photoluminescenz. Besondere Untersuchungen müssen zeigen, ob bei diesem Körper die beiden Eigenschaften in einem ursächlichen Zusammenhang stehen.

Das Tetramethyldiphenylin schmilzt bei 51—52°; mit Platinchlorid giebt die Base einen Niederschlag, der sich aber sogleich zersetzt, mit Chloranil giebt sie blaue Färbung.

0.2439 g gaben 0.7125 g Kohlensäure und 0.1775 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	8.04	8.08 pCt.
C	80.00	79.66 »

0.1934 g gaben 19 ccm Stickstoff bei 11° und 758 mm Barometerstand.

	Berechnet	Gefunden
N	11.66	11.55 pCt.

Tetramethyldiphenylinpikrat, $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}.C_6H_2(NO_2)_3OH.$

Zu einer Lösung von Pikrinsäure in Alkohol wurde die alkoholische Lösung des Tetramethyldiphenylins zugesetzt, sogleich scheidet sich das Pikrat als hochrother krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe wurde in heissem Alkohol gelöst und krystallisirte in schönen, langen, rothen Nadeln, die der Chromsäure ähnlich sind. Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 199—200°, bei 204° tritt Zersetzung ein.

Die Analyse ergab Zahlen, die für obige Formel gut passten.

0.141 g gaben 0.289 g Kohlensäure und 0.0654 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.90	5.15 pCt.
C	56.29	55.89 »

0.173 g gaben 21.9 ccm Stickstoff bei 8° und 738 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14.92	14.84 pCt.

Monojodmethylat, $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2\\C_6H_4N(CH_3)_2\end{matrix}.CH_3J.$

Beim Versetzen einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Tetramethyldiphenylin mit 2 Molekülen Jodmethyl scheidet sich beim langsamen Verdunsten des Alkohols ein Jodmethylat in hübschen, weissen, etwas rosagefärbten Nadeln ab. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und schmilzt bei 184°. Es ist leicht löslich in Alkohol und Wasser, in Aether fast unlöslich.

0.2085 g gaben 0.129 g Jodsilber.

	Berechnet	Gefunden
J	33.24	33.42 pCt.

Dijodmethylat, $\begin{matrix}C_6H_4N(CH_3)_2.CH_3J\\C_6H_4N(CH_3)_2.CH_3J.\end{matrix}$

Um auch zu dem 2 Mol. Jodmethyl enthaltenden Jodmethylat zu gelangen, wurde 1 Molekül Tetramethyldiphenylin mit 4 Molekülen Jodmethyl und Methylalkohol im geschlossenen Rohre während 6 Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten hatte sich das Jodmethylat in schön ausgebildeten gelben Krystallen abgesetzt. Dasselbe wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

Das Jodmethylat schmilzt bei 196°, ist leicht löslich in Wasser und Alkohol.

0.1923 g gaben 0.172 g Silberjodid.

	Berechnet	Gefunden
J	48.47	48.33 pCt.

IV. Diphenylorthoparadicyanid, $\begin{matrix} C_6H_4CN\ (o) \\ C_6H_4CN\ (p) \end{matrix}$

Zur Darstellung des Dicyanids schlug ich das von Sandmeyer vorgeschlagene Verfahren »Ersetzung der Amidogruppe durch Cyan«[1]) ein und arbeitete genau nach der für Benzonitril gegebenen Vorschrift.

25 g Kupfersulfat wurden in 150 g Wasser heiss gelöst und in diese Lösung 28 g 96procentiges Cyankalium eingetragen. Das ausgeschiedene Kupfercyanür löste sich im Ueberschuss von Cyankalium wieder auf. Die Flüssigkeit wurde in einem Kolben, der mit Kühler und Tropftrichter versehen war, auf dem Wasserbade erwärmt und tropfenweise unter beständigem Umschütteln die aus 9.2 g Diphenylin in 80 g Wasser und 20.6 g Salzsäure (1.17 spec. Gewicht) und 8 g Natriumnitrit (90%) bereitete Tetrazoverbindung zugesetzt. Die Kupferlösung färbte sich hierbei röthlich und auf der Oberfläche derselben schied sich das Dicyanid als dunkelporöse Masse ab. Dieses wurde zerrieben, die Flüssigkeit mit Aether extrahirt und in diesem Aether das feste Dicyanid gelöst. Die ätherische Lösung war stark gefärbt. Zur Reinigung des Dicyanids wurde der Rückstand, nachdem der Aether verdunstet war, in verdünntem Alkohol gelöst und diese Lösung einige Zeit mit Thierkohle gekocht. Die abfiltrirte Flüssigkeit war nur mehr schwach gefärbt und gab beim Erkalten schöne, etwas gelb gefärbte Krystallblätter, die nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Dicyanid schmilzt bei 152—153°.

0.1835 g gaben 0.5525 g Kohlensäure und 0.068 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	3.92	4.11 pCt.
C	82.35	82.11 »

0.1625 g gaben 19 ccm Stickstoff bei 13° und 748 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	13.72	13.73 pCt.

Diphenylorthoparadicarbonsäure, $\begin{matrix} C_6H_4COOH\ (2) \\ C_6H_4COOH\ (4) \end{matrix}$

Dieselbe wurde durch mehrstündiges Kochen des Dicyanids mit Kalilauge erhalten, bis Lakmuspapier keine Ammoniakentwicklung mehr anzeigte. Nach dem Erkalten wurde die alkalische Flüssigkeit

[1]) Diese Berichte XVII, 2653.

mit Salzsäure behandelt, die abgeschiedene Säure auf der Pumpe abgesaugt und in verdünntem Alkohol gelöst. Diese Lösung wurde dann noch einige Zeit mit Thierkohle behandelt, die von der Thierkohle abfiltrirte Flüssigkeit gab beim Erkalten und allmählichen Verdunsten des Alkohols schöne weisse Krystallblättchen, die bei 251 — 252° schmolzen.

0.1475 g gaben 0.370 g Kohlensäure und 0.059 g Wasser.

	Berechnet	Gefunden
H	4.13	4.44 pCt.
C	69.42	69.28 »

Nunmehr sind 4 Diphenyldicarbonsäuren bekannt:

Diphensäure(diortho), Schmelzpunkt 228°.

Isodiphensäure(orthometa), Schmelzpunkt 216°.

Diphenyldicarbonsäure(dipara) aus Benzidin.

Diphenyldicarbonsäure(orthopara), Schmelzp. 251 — 252° aus Diphenylin.

Zur Darstellung des Silber- und Kupfersalzes wurde die Säure in das Ammoniumsalz übergeführt, welches in wässeriger Lösung erhalten wurde, wenn man die Säure in verdünntem Ammoniak löst und bis zum Verschwinden des überschüssigen Ammoniak auf dem Wasserbade erwärmt.

Zu der noch warmen Lösung des Ammoniumsalzes wurde dann Silbernitrat so lange zugesetzt, als noch eine Fällung stattfand. Das Silbersalz scheidet sich hierbei als flockiger weisser Niederschlag ab, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein rein weisses Pulver darstellt. Das Silbersalz schmilzt bei 235 — 237°. Beim Kochen mit Wasser oder Alkohol zersetzt es sich unter Abscheidung von metallischem Silber. In Ammoniak ist dasselbe leicht löslich.

0.224 g des trockenen Salzes hinterliessen beim Glühen im Porcellantiegel 0.1052 g metallisches Silber.

	Ber. für $\begin{matrix}C_6H_4COOAg\\C_6H_4COOAg\end{matrix}$	Gefunden
Ag	47.36	46.96 pCt.

Das Kupfersalz scheidet sich als blaugrünes krystallinisches Pulver beim Zusammenbringen des Ammoniumsalzes mit Kupferacetatlösung ab. In Wasser ist dasselbe schwer löslich.

539. R. Nietzki, August Dietze und H. Mäckler[1]): Ueber Weselsky's Resorcinfarbstoffe.

(Eingegangen am 13. November.)

Im Jahre 1872 lehrte Weselsky zwei merkwürdige Körper kennen, welche sich bei der Einwirkung salpetrigsäurehaltiger Salpetersäure auf Resorcin bilden, und von dem Entdecker mit den Namen »Diazoresorcin« und »Diazoresorufin« belegt wurden. Die schöne Färbung und wunderbare Fluorescenz, welche die Körper namentlich in alkalischer Lösung zeigten, war wohl geeignet, das Interesse der Chemiker in hohem Grade auf dieselben hinzulenken. Die Substanzen wurden zuerst von Weselsky[2]) analysirt und beschrieben. Später hat derselbe ihre Untersuchung in Gemeinschaft mit R. Benedikt[3]) fortgesetzt. Nachdem im Jahre 1880 ein Bromderivat des Diazoresorufins von der Firma Bindschedler & Busch[4]) in Basel patentirt und unter dem Namen »fluorescirendes Blau« in den Handel gebracht worden war, veröffentlichten H. Brunner[5]) und C. Krämer eine Untersuchung der betreffenden Körper, deren Resultate mit denen von Weselsky und Benedikt in starkem Widerspruch standen.

Von letzteren Forschern[6]) erschien darauf eine Entgegnung, in welcher dieselben ihre alten Formeln zwar nicht mehr aufrecht hielten, diejenigen von Brunner und Krämer aber für ebenso unrichtig erklärten. Im Uebrigen beschränkten sich Weselsky und Benedikt auf die Mittheilung von analytischem Material, und stellten weitere Arbeiten in Aussicht.

Die bald darauf von Brunner verfasste, etwas gereizte Erwiderung, brachte sachlich nichts neues, am allerwenigsten scheint sie geeignet Klarheit über den Gegenstand selbst zu verbreiten. In den meisten Lehr- und Handbüchern finden wir seit dieser Zeit die Weselsky'schen und die Brunner'schen Formeln neben einander gestellt, dazu das übliche Fragezeichen.

Da somit die Bruttozusammensetzung der Körper nicht einmal

---

[1]) Die nachstehende Arbeit habe ich vor einem Jahre in Gemeinschaft mit Hrn. A. Dietze begonnen, und nach dem Fortgange desselben mit Hrn. Mäckler weitergeführt. Hr. Dietze hat Diazoresorcin und Diazoresorufin und einen Theil seiner Derivate analysirt und durch Darstellung einer reichlichen Menge von Ausgangsmaterial die Fortsetzung der Arbeit wesentlich erleichtert. R. Nietzki.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 162, 273.

[3]) Wiener Monatshefte 1, 889.

[4]) Deutsches Reichs-Patent No. 14622 vom 30. December 1880.

[5]) Diese Berichte XVII, 1847.

[6]) Wiener Monatshefte 5, 605.

als festgestellt betrachtet werden kann, und die Strukturformeln Brunner's wohl ebensowenig den Beifall der Fachgenossen gefunden haben, als die von Weselsky 12 Jahre früher aufgestellten, so beschlossen wir die Untersuchung von Neuem aufzunehmen.

Hr. Dr. Benedikt, mit welchem sich der Eine von uns dieserhalb in Verbindung setzte, hat uns in liebenswürdigster Weise die Bearbeitung dieses Gebietes abgetreten.

Das Resultat dieser Untersuchung ist im Sinne der von Weselsky und Benedikt in ihrer letzten Publication ausgesprochenen Ansicht ausgefallen: dass nämlich die von Brunner und Krämer aufgestellten Formeln ebenso wenig richtig sind als diejenigen von Weselsky.

Dagegen stimmen die zuletzt von Weselsky und Benedikt mitgetheilten analytischen Resultate mit den von uns erhaltenen, sowie mit unseren theoretischen Anschauungen grösstentheils überein, während sich in den umfangreichen Publicationen von Brunner und seinen Mitarbeitern kaum eine einzige neue Thatsache findet, die wir voll und ganz bestätigen können!

Brunner und Krämer haben die von Weselsky aufgestellten Namen Diazoresorcin und Diazoresorufin in Azoresorcin und Azoresorcin und Azoresorufin umgeändert. Dem (wohl berechtigten) Einwand von Weselsky und Benedikt, dass die Körper ebenso wenig Azoverbindungen wie Diazoverbindungen sind, begegnet Brunner mit der Erklärung, dass er mit der alten Nomenclatur nicht völlig habe brechen wollen, eine rationelle Nomenclatur aber bis zu der Zeit verschiebe, in der das Gebiet hinreichend durchforscht sein werde.

Eine Aenderung der Namen ist wohl umsomehr nothwendig, als sowohl »Diazoresorcin« wie »Azoresorcin« leicht zu Verwechselungen Anlass geben können! Mit letzterem Namen wäre z. B. ein in der Resorcinstellung vierfach hydroxylirtes Azobenzol zu bezeichnen.

Wir möchten deshalb vorschlagen, die Körper schlechtweg mit Trivialnamen zu bezeichnen. Für das Diazoresorufin ist ein solcher nicht schwer zu finden: man lasse einfach Diazo- fort und nenne den Körper Resorufin! Für das Diazoresorcin möchten wir den Namen Resazurin vorschlagen, welcher in derselben Weise an die blaue Farbe erinnert, wie Resorufin an die rothe.

Eine rationelle Nomenclatur hat einerseits den Fehler, dass sie immer nur dem für den Augenblick herrschenden Standpunkte der Theorie entspricht, andererseits führt sie häufig zu unschön und barbarisch klingenden Namen.

Resazurin (Weselsky's Diazoresorcin).

Nach der zuletzt angegebenen Vorschrift von Weselsky und Benedikt stellten wir diesen Körper dar, indem wir zu einer Lösung von 10 Theilen Resorcin in 500 Theilen Aether 8 Theile rothe

rauchende Salpetersäure setzten und das Gemisch 2 Tage in der Kälte stehen liessen. Wir haben an dieser Vorschrift kaum etwas zu verbessern gefunden, ebensowenig wie es uns bis jetzt gelungen ist, eine andere Bildungsweise des Körpers zu beobachten. Die einzige Modifikation die wir trafen, war, dass die Resorcinlösung vor dem Eintropfen der Säure in einer Kältemischung auf —5 bis —8° abgekühlt, und letztere zuvor mit einem Theil des Aethers verdünnt worden war. Die Menge der ausgeschiedenen Krystalle betrug so ca. 75 pCt. des angewandten Resorcins.

Mit Bezug auf die Reinigung des Körpers haben wir jedoch einen neuen Weg eingeschlagen. Derselbe fusste auf der Beobachtung, dass sowohl das Resazurin, als auch das gleichzeitig entstehende Resorufin, durch die Behandlung mit Alkalicarbonaten in die ziemlich beständigen gut krystallisirenden Alkalisalze übergehen, während sie durch kaustische Alkalien sehr schnell zersetzt werden.

Das aus der ätherischen Lösung abgeschiedene Gemisch von Resazurin und Resorufin wurde mit Wasser gewaschen und darauf mit einer ziemlich concentrirten warmen Sodalösung angerieben.

Nach einigem Stehen erstarrt das Product zu einem Brei von cantharidenglänzenden Krystallen des Resazurinnatriums, während das leichter lösliche Salz des Resorufins in Lösung bleibt. Man saugt ab, löst die Krystalle in heissem Wasser und versetzt die Lösung noch warm mit soviel concentrirter Sodalösung, dass sie eben anfängt Krystalle auszuscheiden. Mit dem auskrystallisirenden Salz wird diese Procedur so lange wiederholt, bis die Mutterlauge die fast rein blaue Farbe des Resazurins, frei von dem durch das Roth des Resorufins veranlassten Rothviolett zeigt.

Das Resazurinnatrium krystallisirt in centimeterlangen grünglänzenden Nadeln, welche sich ziemlich leicht in reinem Wasser, und schwierig in Soda- oder Kochsalzhaltigem lösen. Die Lösung ist in dünnen Schichten fast rein blau gefärbt, und zeigt, namentlich wenn sie mit etwas Weingeist versetzt wurde, eine prachtvolle ziegelrothe Fluorescenz.

Für die Analyse wurde das Salz durch Abwaschen mit Wasser von dem Natriumcarbonat befreit, wobei allerdings der grösste Theil in Lösung geht. Versetzt man die wässerige Lösung des Salzes mit einer Säure, so fällt das Resazurin in kleinen gelbbraunen Krystallnadeln aus, während der Mutterlauge eine gelblich rothe Färbung zukommt. Das freie Resazurin krystallisirt aus Eisessig, oder besser Essigäther, in kleinen grünschillernden Prismen, welche nicht unzersetzt schmelzen.

Die Analysen des Körpers stimmten in sofern mit den von Brunner und Krämer erhaltenen Resultaten überein, als sie bewiesen, dass Ersterer neben 12 Kohlenstoffatomen 1 Stickstoff- und

4 Sauerstoffatome im Molekül enthielt. Die niedrigeren Wasserstoffzahlen führten jedoch zu der Formel $C_{12}H_7NO_4$, gegenüber der von Brunner und Krämer aufgestellten: $C_{12}H_9NO_4$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	62.88	62.85	63.07	—	—	pCt.
H	3.05	3.07	3.23	—	—	»
N	6.12	—	—	6.53	6.65	»

Weselsky hat für die Substanz die Formel $C_{18}H_{12}N_2O_6$ aufgestellt, welche einen erheblich höheren Stickstoffgehalt, nämlich 7.9 pCt. voraussetzt.

Das Resazurin zeigt concentrirten Säuren gegenüber den Charakter einer sehr schwachen Base, mit concentrirter Salzsäure entsteht eine Lösung, welche schnell zu einem Krystallbrei des schwer durch Wasser zersetzlicher Chlorhydrats erstarrt. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit rother Farbe.

Alkalien gegenüber verhält es sich, wie eine einbasische Säure. Der Umstand, dass es durch überschüssiges Alkalihydrat sehr rasch unter Ammoniakentwicklung zersetzt wird, ist wohl die Ursache, dass weder Weselsky und Benedikt noch Brunner und Krämer Salze desselben dargestellt haben.

Die Analyse des oben beschriebenen Natriumsalzes führte zu der Formel: $C_{12}H_6NO_4Na$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	57.37	57.42	57.81	—	—	pCt.
H	2.38	2.20	2.63	—	—	»
Na	9.16	—	—	8.77	9.18	»

Versetzt man die wässrige Lösung des Salzes mit Chlorbaryum, so scheiden sich braunschillernde Nadeln des schwerlöslichen Baryumsalzes aus, dessen Analyse einen der Formel $(C_{12}H_6NO_4)_2Ba$ entsprechenden Baryumgehalt ergab:

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Ba	23.10	23.69	23.58	pCt.

Silbernitrat erzeugt in der Lösung des Natriumsalzes einen flockigen voluminösen Niederschlag des Silbersalzes.

Resazurin-Aethyläther.

Das oben erwähnte Silbersalz wurde im trockenen Zustande möglichst fein mit Alkohol angeschlemmt, die Flüssigkeit mit überschüssigem Jodäthyl versetzt und so lange am Rückflusskühler gekocht, bis sich das dunkel gefärbte Silbersalz völlig in hellgelbes Jodsilber verwandelt hatte. Die abfiltrirte alkoholische Flüssigkeit schied

schon bei geringer Abkühlung lange dunkelrothe Nadeln des Aethyläthers aus, welcher durch Abwaschen mit verdünnter Sodalösung von etwa vorhandenem Resazurin befreit, und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurde.

Die Analyse der bei 120° getrockneten Substanz führte zu der Formel: $C_{12}H_6NO_4C_2H_5$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	65.37	65.15	65.61	pCt.
H	4.28	4.04	4.29	»

Der Resazurinmonoäthyläther schmilzt bei 215°.

Monacetyl-Resazurin.

Weselsky und Benedikt erhielten durch Kochen des Resazurins mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat das unten beschriebene Acetylresorufin.

Durch gemässigte Acetylirung gelang es uns, auch ein Acetylderivat des Resazurins darzustellen.

Uebergiesst man ein Gemisch von gleichen Theilen Resazurinnatrium und entwässertem Natriumacetat mit 12—15 Theilen Essigsäureanhydrid und erwärmt auf dem Wasserbade, so geht die anfangs violettrothe Farbe des Gemisches in Gelbroth über, und nach dem Eingiessen in Wasser erhält man eine rothe Krystallmasse.

Der so entstandene Körper krystallisirt mit Alkohol in centimeterlangen rubinrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 222°. Obwohl dieser Schmelzpunkt dem des Acetylresorufins sehr nahe liegt, unterscheidet sich der Körper von diesem durch die rothe Farbe, vor allem aber durch die Eigenschaft, dass beim Erwärmen mit Sodalösung blaues Resazurin entsteht, während Acetylresorufin zu Resorufin verseift wird, das durch seine rothe Farbe leicht kenntlich ist.

Die Analyse führte zu der Formel:

$$C_{12}H_6NO_4C_2H_3O.$$

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
C	61.99	62.03	—	pCt.
H	3.32	3.58	—	»
N	5.16	—	5.36	»

Kocht man das Gemisch von Resazurin, Natriumacetat und Essigsäureanhydrid längere Zeit, wie dieses Weselsky und Benedikt gethan haben, so entsteht vorzugsweise Acetylresorufin, bei sehr langer und energischer Behandlung mag es auch gelingen, ein völlig unkrystallisirbares Product zu erzeugen, wie es Brunner und Krämer beschrieben und analysirt haben.

Tetrabrom-Resazurin.

Weselsky und Benedikt erhielten durch Bromiren des Resazurins einen blauen Farbstoff, den sie, zum Unterschied von dem fluorescirenden Bromresorufin, mit dem Namen des nichtfluorescirenden Blaus belegten. Wir stellten die Substanz dar, indem wir eine Lösung von Resazurinnatrium mit alkalischer Bromlösung versetzten und darauf ansäuerten. Es stellte sich bald heraus, dass zur vollständigen Bromirung 8 Bromatome für 1 Mol. Resazurin nöthig waren, ein Ueberschuss dagegen nicht mehr absorbirt wurde. Es lag daher die Vermuthung nahe, dass der Körper ein Tetrabromderivat sei.

Wir stellten das Natronsalz der Verbindung dar, welches sich in heissem, verdünnten Alkohol mit blauer Farbe löst und daraus in kleinen grünglänzenden Nadeln krystallisirt.

Der niedrige Bromgehalt liess vermuthen, dass der bei 100° getrocknete Körper Krystallwasser zurückhält. Der hohe Wasserstoffgehalt bestätigte diese Annahme. Dem Salz kommt eine der Formel $C_{12}H_2Br_4NO_4Na + 2H_2O$ entsprechende Zusammensetzung zu.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	23.88	24.24	—	—	—	pCt.
H	0.99	1.45	—	—	—	»
Br	53.06	—	52.93	53.42	—	»
Na	3.81	—	—	—	3.68	»

Durch Reductionsmittel wird diese Substanz, wie schon Weselsky und Benedikt fanden, in das fluorescirende Tetrabromresorufin verwandelt. Der von Weselsky und Benedikt in dem Kaliumsalz gefundene Kalium-, Stickstoff- und Bromgehalt stimmt ebenfalls auf die Formel $C_{12}H_2Br_4NO_4K + 2H_2O$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	
Br	52.89	52.88	52.18	pCt.
K	6.44	6.15	6.73	»
N	2.31	2.83	—	»

Brunner und Krämer erhielten das gebromte Resazurin als cantharidengrüne glänzende Masse und bezeichnen dasselbe als Bromhydrat des Dibromazoresorzins von der Formel: $C_{12}H_7Br_2NO_4HBr$.

Wir haben schliesslich noch einen Körper untersucht, welchen Weselsky und Benedikt durch Erhitzen von Resazurin mit Acetylchlorid in zugeschmolzenen Röhren darstellten. Diese Substanz enthält Chlor und ist ein Acetylderivat, denn sie giebt beim Verseifen mit Alkalien Essigsäure ab. Brunner und Krämer berechneten mit ihren Analysen die Formel: $C_{12}H_9Cl_2NO_3$ und schlossen daraus, dass der Körper kein Acetylderivat sei.

Der Körper krystallisirt aus Eisessig in goldgelben Blättchen, ist aber, wie die vielen unter sich abweichenden Analysen verschiedener Darstellungen zeigen, keine einheitliche Substanz. Wenn man in Betracht zieht, dass Resazurin mit Essigsäureanhydrid sich schliesslich in Acetylresorufin verwandelt, wobei es auf Kosten eines Theils der Substanz reducirt wird, so liegt die Vermuthung nahe, dass sich hier ein Chlorderivat dieses Körpers bildet, ähnlich wie aus Chinon und Acetylchlorid gechlortes Diacetylhydrochinon entsteht. Dass hier aber die Chlorirung nicht auf der ersten Stufe stehen bleibt und sich ein Gemisch von mehreren Chlorderivaten bildet, hat wohl nichts Auffallendes.

Ein Gemisch von verschiedenen Chlorderivaten des Resorufins ist wohl auch das Product, welches beim Erhitzen von Resazurin mit concentrirter Salzsäure entsteht und von Brunner und Krämer brutto analysirt wurde.

Brunner giebt an, dass Resazurin sich beim Stehen von Nitrosoresorcin und Resorcin in verdünnter Schwefelsäure bildet, bringt aber für diese an verschiedenen Stellen seiner Abhandlung ausgesprochene Behauptung keinerlei Belege bei. Eine solche Bildung des Körpers wäre von theoretischem Interesse und mit unsern Anschauungen über die Constitution desselben durchaus vereinbar. Leider können wir auch diese Beobachtung Brunner's nicht bestätigen. Der entstehende Körper löst sich zwar wie das Resazurin mit blauer Farbe in Alkalien, ist aber mit diesem nicht identisch. Seine Schwefelsäurelösung ist blau, die des Resazurins roth gefärbt. Reducirt man die alkalische Lösung mit Zinkstaub, so färbt sie sich an der Luft durch Oxydation wieder blau, während das Resazurin bei dieser Behandlung in rothes Resorufin übergeht. Der Körper scheint vielmehr identisch mit dem Resorcinblau zu sein, welches Benedikt und Julius[1]) durch Zusammenschmelzen von Resorcin mit Natriumnitrit darstellten.

Ebensowenig können wir die Angabe von Brunner bestätigen, dass Resorufin sich beim Behandeln mit Alkalilauge in Resazurin umwandeln soll. Der entstehende blaue Farbstoff ist, wie Weselsky und Benedikt ganz richtig behaupteten, kein Resazurin.

Resorufin (Weselsky's Diazoresorufin).

Wie Weselsky und Benedikt zeigten, geht das Diazoresorcin (Resazurin) unter sehr verschiedenen Bedingungen in das Diazoresorufin (Resorufin) über, einen Körper, welcher sich durch die schön rosenrothe Farbe und prachtvolle Fluorescenz seiner alkalischen Lösung

[1]) Wiener Monatshefte 5, 534.

auszeichnet. Diese Umwandlung erfolgt beim blossen trocknen Erhitzen, beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure auf 210°, beim Erwärmen mit Bisulfitlösung, bei der Reduction mit Zinkstaub oder Eisen und nachheriger Oxydation an der Luft.

Resazurin und Resorufin geben dasselbe Reductionsproduct, welches sich in alkalischer Lösung an der Luft zu Resorufin oxydirt. Fügt man zu der blauen ammoniakalischen Resazurinlösung Zinkstaub, so wird dieselbe entfärbt, nimmt jedoch bei der Berührung mit Luft schnell die rothe Farbe und gelbrothe Fluorescenz der Resorufinlösung an.

Nach Brunner und Krämer ist das Resorufin ein Anhydrid, nach Weselsky und Benedikt ein Reductionsproduct des Resazurins.

Ausser den verschiedenen Bildungsweisen aus Resazurin, entsteht das Resorufin noch durch Erhitzen von Resorcin mit salpetrigsäurehaltiger Schwefelsäure, sowie von einer schwefelsauren Lösung gleicher Moleküle Resorcin und Nitrosoresorcin. (Bindschedler und Busch).

In beiden Fällen bildet sich zuerst ein Körper, welcher sowohl in concentrirter Schwefelsäure als auch in Alkalien mit blauer Farbe löslich ist, und erst beim längeren Erhitzen der schwefelsauren Lösung in Resorufin übergeht. Dieser Körper ist kein Resazurin, wie solches gelegentlich von Brunner behauptet wird, denn dieses ist in Schwefelsäure mit rother Farbe löslich. Brunner und Krämer erhielten das Resorufin ausserdem beim Erhitzen von Resorcin mit Nitrobenzol und concentrirter Schwefelsäure auf 170°. Wir haben den Farbstoff auch auf diesem Wege erhalten, jedoch nur in sehr geringer Quantität und in sehr wenig reinem Zustande.

Wir stellten das Resorufin einerseits durch Erwärmen von frisch ausgefälltem Resazurin mit Natriumbisulfitlösung dar, andererseits suchten wir den Körper aus den Mutterlaugen der Resazurindarstellung zu gewinnen.

Letztere wurden nach dem Auskrystallisiren des Resazurinnatriums mit einer concentrirten Potaschelösung versetzt. Nach längerem Stehen schied sich das Kaliumsalz des Resorufins in kleinen braunen Schuppen aus. Dasselbe wurde zunächst in Wasser gelöst und nach schwachem Ansäuern der Flüssigkeit zur Umwandlung etwa vorhandenen Resazurins unter Zusatz von Natriumbisulfitlösung erwärmt. Das abfiltrirte Resorufin wurde in Kaliumcarbonat gelöst, durch einen Ueberschuss des letzteren das Kaliumsalz ausgeschieden und diese Procedur so oft wiederholt, bis die Mutterlauge eine rein rothe Farbe zeigte. Das so gereinigte Salz bildet kleine braunschillernde Blättchen, welche in Wasser ausserordentlich leicht löslich sind. Da es nur aus concentrirter Potaschelösung krystallisirt, gelang es nicht, dasselbe von anhaftendem Kaliumcarbonat zu befreien, und da auch die übrigen Salze der Verbindung sich nicht in genügend

reinem Zustande gewinnen liessen, so fehlte hier dieses wichtige Mittel zur Bestimmung des Moleculargewichts. Verschiedene Analysen des Kaliumsalzes stimmen jedoch annähernd auf ein einsäuriges Salz.

Aus der rothen, gelbfluorescirenden Lösung des Kaliumsalzes schied Salzsäure das freie Resorufin in kleinen braunen Nadeln ab. Für die Analyse wurde es zum Theil aus concentrirter Salzsäure[1]), zum Theil aus heissem Anilin umkrystallisirt. Das aus Anilin krystallisirte Product, welches die Analyse III und IV lieferte, wurde zur sicheren Entfernung des Anilins in Natriumcarbonat gelöst und mit Salzsäure ausgefällt.

Alle Präparate wurden bei 130—140° getrocknet. Die Analysen führten zu der Formel $C_{12}H_7NO_3$.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	67.60	67.77	67.42	67.63	67.33	—	—	pCt.
H	3.29	3.61	3.57	3.16	3.60	—	—	»
N	6.57	—	—	—	—	6.76	7.06	»

Brunner und Krämer berechneten aus ihren Analysen die Formel $C_{24}H_{16}N_2O_7$, welche 64.86 Kohlenstoff und 3.60 Wasserstoff verlangt.

Sie fanden im Mittel: C 65.05, H 4.9, N 6.58, demnach einen Wasserstoffgehalt, der für die von ihnen aufgestellte Formel um 1.3 pCt. zu hoch ist. Ihre Analysen würden wohl besser auf die um 2 Wasserstoffatome reichere Formel stimmen. Da aber das Resorufin nach ihrer Meinung ein Anhydrid des Resazurins sein muss, geben sie der wasserstoffärmeren Formel den Vorzug.

Nach unseren Analysen enthielt das Resorufin ein Sauerstoffatom weniger als das Resazurin, ist also, wie Weselsky und Benedikt ganz richtig annehmen, ein Reductionsproduct desselben. Das Resorufin ist in seinen Eigenschaften von Weselsky und Benedikt schon zur Genüge beschrieben worden.

Resorufinäthyläther.

Aus dem Resorufinkalium liess sich durch doppelte Umsetzung mit Silbernitrat das gallertartige, allerdings stark mit Silbercarbonat verunreinigte Silbersalz gewinnen.

Wurde dasselbe, in ähnlicher Weise wie beim Resazurinäthyläther angegeben, mit Jodäthyl und Alkohol erhitzt, so entstand der Aethyläther des Resorufins, welcher aus der alkoholischen Lösung in Form von orangerothen Nadeln vom Schmelzpunkt 225° krystallisirt.

---

[1]) Die Eigenschaft, sich in concentrirter Salzsäure zu lösen, beruht wohl auf der Bildung des sehr labilen Chlorhydrats, welches beim Trocknen seinen Säuregehalt völlig verliert.

Trotz des guten Aussehens gab der Körper doch erst gut übereinstimmende analytische Resultate, nachdem er 3—4 Mal aus Alkohol umkrystallisirt worden war.

Die Analysen führten zu der Formel $C_{12}H_6NO_3C_2H_5$, also der eines Resorufinmonoäthyläthers.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	69.71	69.46	69.26	—	—	pCt.
H	4.56	4.75	4.70	—	—	»
N	5.81	—	—	6.24	5.92	»

Unter dem Namen Azoresorufindimethyläther beschreibt Krämer[1]) eine Substanz, welche er durch Erhitzen von Resorcin mit *p*-Nitrotoluol und concentrirter Schwefelsäure erhielt. Dabei sollen sich aus 2 Molekülen des Nitrotoluols die Methylgruppen vom Benzolkern loslösen und nach den Hydroxylen des Resorcinfarbstoffes hinüberwandern. Weselsky und Benedikt haben schon zur Genüge auf das Unwahrscheinliche einer solchen Reaction hingewiesen.

Die von Krämer beschriebenen Eigenschaften der Substanz sind genau die des Resorufins, und die von ihm gefundenen Zahlen beweisen, dass Hr. Krämer Resorufin in Händen hatte, welches zwar noch unrein, aber *doch schon etwas reiner* als das von ihm und Brunner früher analysirte gewesen ist.

Krämer fand im Mittel C 66.0 und H 4.8, während reines Resorufin C 67.2 und H 3.75 verlangt.

Schon Weselsky und Benedikt machten darauf aufmerksam, dass ein Aether des Resorufins in Alkalien unlöslich sein müsste. Unser Resorufinäthyläther entspricht diesen Anforderungen, während der angebliche Methyläther von Krämer sich wie Resorufin mit rother Farbe und gelblicher Fluorescenz in Alkalilauge löst.

Acetylresorufin.

Dieser Körper ist schon von Weselsky und Benedikt beschrieben, und wie unsere Versuche gezeigt haben, richtig analysirt worden. Die Substanz, welche sowohl aus Resorufin, sowie bei langem Kochen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat auch aus Resazurin entsteht, erhielten wir aus Alkohol in centimeterlangen Nadeln vom Schmelzpunkt 223°. Durch Erhitzen mit Sodalösung wird die Verbindung verseift und in roth fluorescirendes Resorufin zurückverwandelt.

Wir stellen hier unsere Analysen mit den von Weselsky und Benedikt mitgetheilten zusammen:

---

[1]) Diese Berichte XVII, 1875.

	Gefunden				
	Weselsky und Benedikt			Dietze	
	I.	II.	III.	I.	II.
C	65.41	65.45	65.29	66.20	65.76 pCt.
H	3.88	3.88	3.74	3.90	3.53 »
N	6.62	6.08	5.79	5.83	— »

Die Theorie für ein Monacetylresorufin, $C_{12}H_6NO_3C_2H_3O$, verlangt:

C	65.88 pCt.
H	3.53 »
N	5.49 »

Die gänzlich abweichenden Resultate von Brunner und Krämer erklären sich zur Genüge durch die Natur der von ihnen analysirten Substanz, welche sie als amorph und in Alkohol und Aether unlöslich beschreiben, während das Acetylresorufin in Wahrheit zu den krystallisationsfähigsten Körpern gehört.

Fluorescirendes Blau.

Nach dem Patent der Firma Bindschedler & Busch entsteht dieses Product durch Behandlung des Resorufins mit Brom.

Wir stellten den Körper genau in derselben Weise aus Resorufin dar, wie das Tetrabromresazurin aus dem Resazurin. Auch hier waren 8 Bromatome zur völligen Bromirung nöthig und da das Tetrabromresazurin bei der Reduction leicht in das fluorescirende Blau übergeht, lag die Vermuthung nahe, dass dasselbe ein Tetrabromresorufin sei. Auf diese Voraussetzung stimmen auch annähernd die von Weselsky und Benedikt bei der Analyse der freien Substanz erhaltenen Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_3Br_4NO_3$	Gefunden von B. und W.		
		I.	II.	
C	27.22	28.91	28.50	pCt.
H	0.56	0.87	1.14	»
Br	60.49	59.28	—	»

Wir haben das in prachtvoll grünglänzenden Nadeln krystallisirende Natriumsalz analysirt. Die Analyse zeigte, dass auch dieser Körper, ebenso wie das Tetrabromresazurinnatrium 2 Wassermoleküle enthält.

	Berechnet für $C_{12}H_3Br_4NO_3Na + 2H_2O$	Gefunden					
		I.	II.	III.	IV.	V.	
C	24.53	24.62	—	—	—	—	pCt.
H	1.02	1.61	—	—	—	—	»
N	2.38	—	2.47	—	—	—	»
Na	3.91	—	—	4.16	—	—	»
Br	54.48	—	—	—	54.39	55.55	»

Der Beschreibung, welche Weselsky und Benedikt von der Substanz geben, haben wir nichts hinzuzufügen.

Seltsamerweise konnten Brunner und Krämer diesen so schönen Körper nur in amorphem Zustande erhalten, und gelangten durch ihre Analysen zu der Formel: $C_{24}H_{10}Br_6N_2O_7 + HBr$.

Hydroresorufin.

Sowohl Resorufin als auch Resazurin gehen beim Erwärmen mit saurer Zinnchlorürlösung in eine ungefärbte Substanz über, welche Weselsky, der diese Reaction zuerst beobachtete, mit dem Namen »salzsaures Hydrodiazoresorufin« belegt. Der Körper bildet fast farblose breite Nadeln, die beim Liegen an der Luft schnell eine grüne Farbe annehmen. Löst man den Körper in kohlensaurem Alkali, so tritt bei der Berührung mit Luft fast augenblicklich die Bildung von Resorufin ein. Brunner und Krämer bezeichnen die Substanz als Chlorhydrat des Hydroresorufinäthers und ertheilen ihr die Formel: $C_{18}H_{16}N_4O_{13}(HCl)_4 + 4H_2O$.

Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der Körper das Chlorhydrat der Leukobase des Resorufins ist, eine Ansicht, welche auch schon Weselsky ausgesprochen hat.

Da die grosse Oxydirbarkeit des Körpers eine Eigenschaft ist, die denselben zur analytischen Untersuchung nicht grade einladend macht, versuchten wir ein voraussichtlich beständigeres Acetylderivat daraus darzustellen.

Wurde der Körper unter Zusatz von entwässertem Natriumacetat kurze Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht und die Masse in Wasser gegossen, so schieden sich schwach gelblich gefärbte Nadeln eines Acetylderivates ab. Durch Umkrystallisiren aus Eisessig liess sich dasselbe in völlig farblosen oft centimeterlangen seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 216° gewinnen.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, schwerlöslich in heissem Alkohol, aber so leichtlöslich in heissem Eisessig, dass die Lösung beim Erkalten zum Krystallbrei erstarrt.

Die Analyse zeigte, dass hier das Triacetylderivat einer Verbindung vorlag, welche um zwei Wasserstoffatome reicher war, als das Resorufin. Dem Körper muss sonach die Formel: $C_{12}H_6NO_3(C_2H_3O)_3$ zuertheilt werden.

	Berechnet	Gefunden I.	II.	III.	
C	63.34	63.07	63.39	—	pCt.
H	4.39	4.51	4.59	—	»
N	4.10	—	—	4.45	»

Dem Reductionsproduct des Resorufins entspricht somit der Formel: $C_{12}H_9NO_3$ und dasselbe kann passend als **Hydroresorufin** bezeichnet werden.

Die Thatsache, dass der Körper 3 Wasserstoffatome gegen Acetylgruppen austauscht, während im Resorufin nur ein einziges vertretbar ist, zeigt aber deutlich, dass hier die beiden neu hinzugetretenen Wasserstoffatome *substituirt* werden.

Bisher war nun durch keine Thatsache bewiesen, dass das Molekül des Resorufins wirklich dem Ausdruck $C_{12}H_7NO_3$ und nicht etwa dem Doppelten desselben entspricht. Das vorliegende Acetylderivat schien nun dazu geeignet, eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult zu versuchen.

Hr. Dr. E. Beckmann in Leipzig hatte die Güte, verschiedene Bestimmungen nach dieser Methode, sowie nach der von ihm entdeckten Siedepunktserhöhungsmethode, für uns auszuführen.

Die Genauigkeit der erhaltenen Resultate wurde jedoch durch die Schwerlöslichkeit des Körpers erheblich beeinträchtigt.

Wir verdanken Hrn. Dr. Beckmann die folgenden Angaben:

Bestimmung nach Raoult.

Lösungsmittel Phenol, Schmp. 38°. Mol.-Erniedrigung 0.76.

	Procentgehalt	Erniedrigung	Molekulargewicht
I.	1.68	0.452	282
II.	2.62	0.650	306
	4.78	1.300	279

Bestimmung nach Beckmann in siedendem Benzol.

Procentgehalt der Lösung	Siedepunktserhöhung	Molekulargewicht
1.09	0.096	303

Der Formel $C_6H_6NO_3(C_2H_3O)_3$ entspricht ein Moleculargewicht von 341.

Die Uebereinstimmung mit den gefundenen Zahlen ist keine grosse zu nennen, da aber bei der schwierigen Löslichkeit des Körpers die Schmelzpunkterniedrigung respective Siedepunkterhöhung nur eine sehr geringe ist, konnte kaum ein besseres Resultat erwartet werden. Wenigstens scheint danach das doppelte Moleculargewicht 682 völlig ausgeschlossen. Wir benutzen die Gelegenheit, Hrn. Dr. Beckmann an dieser Stelle für seine Liebenswürdigkeit unsern herzlichsten Dank abzustatten.

Bei der Destillation mit Zinkstaub giebt das salzsaure Hydroresorufin reichliche Mengen von Diphenylamin.

Suspendirt man in einer stark sauren zinnfreien Lösung des salzsauren Hydroresorufins frisch gefälltes Resorufin, so bildet sich ein in feinen kupferglänzenden Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, welches sich in Alkohol mit grünlich-blauer Farbe löst. Der Körper entsteht ferner durch partielle Reduction von Resorufin oder Resazurin mit Zink und Salzsäure, sowie durch partielle Oxydation von salzsaurem Hydroresorufin an der Luft.

Entzieht man dem Körper durch anhaltendes Waschen oder durch Behandlung mit Natriumacetat die Salzsäure, so geht er durch Oxydation an der Luft schnell in Resorufin über.

Brunner ertheilt der Substanz, welche er durch Reduction des Resazurins mit Zink und Salzsäure darstellte, den Namen »Tetrahydroresorufin-Chlorhydrat und die Formel: $C_{24}H_{20}N_2O_7(HCl)_2$.

Der von ihm durch Erhitzen von salzsaurem Hydroresorufin erhaltenen Substanz schreibt er die Formel $C_{48}H_{46}N_4O_{13}$ zu und analysirte ein dreisäuriges und ein einsäuriges Chlorhydrat. Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, dass hier in beiden Fällen derselbe Körper mit verschiedenem Salzsäuregehalt vorgelegen hat.

Die zuerst mitgetheilte Bildung der Substanz macht es aber sehr wahrscheinlich, dass hier eine chinhydronartige Verbindung gleicher Moleküle Hydroresorufin und Resorufin vorliegt.

Constitution des Resorufins und Resazurins.

Unter den beiden hier abgehandelten Farbstoffen ist wohl das Resorufin derjenige, dessen Bildung und Verhalten am ersten einen Schluss auf seine Constitution zulässt.

Das Resorufin, $C_{12}H_7NO_3$, enthält drei Sauerstoffatome, von denen das eine in Form eines Hydroxyls vorhanden ist. Es geht dieses aus der Bildung einsäuriger Salze, des Monoäthyläthers und des Monacetylderivats, hervor.

Der Stickstoff muss ferner tertiär gebunden sein, denn es ist kein weiteres substituirbares Wasserstoffatom vorhanden.

Bei der Ueberführung in den Leukokörper treten zwei Wasserstoffatome hinzu, welche durch Acetyl leicht substituirbar sind, und es ist im hohen Grade wahrscheinlich, dass eines derselben an den Sauerstoff, das andere an den Stickstoff tritt.

Von allen Bildungsweisen des Farbstoffes ist wohl diejenige die theoretisch interessanteste, welche auf der Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Resorcin in schwefelsaurer Lösung beruht, um so mehr, als dieselbe durch eine Anzahl von Analogien verständlich wird.

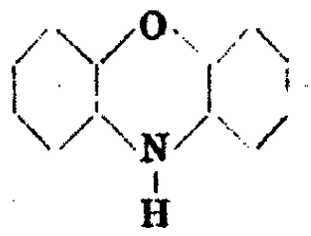
Nach den Arbeiten von Witt, Meldola und Nietzki reagiren Nitrosokörper auf Amine und Phenole derart, dass der Stickstoff der

Nitrosogruppe (oder Isonitrosogruppe) unter Abstossung des Sauerstoffs in den Benzolkern des andern Moleküls, und zwar meistens in die Parastellung zur Hydroxyl- oder Amidogruppe, eingreift.

Auf diese Weise entstehen die Indamine und Indophenole, welche als chinonähnliche Derivate des Diphenylamins und seiner Analogen aufzufassen sind.

Steht aber ausserdem ein Hydroxyl in einem der beiden Kerne in Orthostellung zum Bindestickstoff, so greift das Sauerstoffatom desselben nochmals in den zweiten Kern ein und vermittelt eine Ringschliessung.

Die entstehenden Körper sind Derivate einer Substanz, welche der Entdecker, Bernthsen, mit dem Namen »Phenoxazin« belegt hat und der die nachstehende Constitution zukommt:

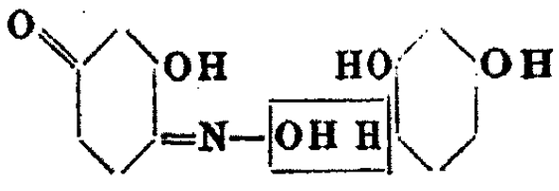


Wie Nietzki und Otto[1]) nachgewiesen haben, enthält das Gallocyanin sowie das Meldola'sche Naphtolblau einen dem Phenoxazin analogen Rest. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass bei der Einwirkung von Nitrosoresorcin auf Resorcin ein ähnlicher Process sich vollziehe, wie bei Einwirkung von Nitrosodimethylanilin auf β-Naphtol oder Gallussäure.

Löst man gleiche Moleküle von Nitrosoresorcin und Resorcin in kalter, concentrirter Schwefelsäure, so färbt sich die Masse zuerst rein blau, und eine herausgenommene Probe löst sich in Alkalien mit blauvioletter Farbe. Der entstehende Körper kann kein Resazurin sein, denn dieses löst sich mit rother Farbe in concentrirter Schwefelsäure.

Erst bei längerem Erwärmen auf 100° wird dieser Farbstoff in Resorufin übergeführt.

Es liegt nahe zu vermuthen, dass hier zunächst das wahre Indophenol des Resorcins entsteht[2]). Der Process wird namentlich verständlich, wenn man das Nitrosoresorcin als Oxychinonoxim auffasst.

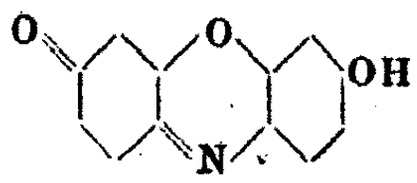


[1]) Diese Berichte XXI, 1736.

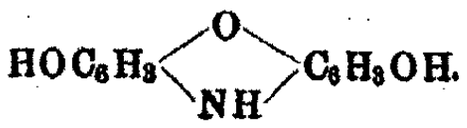
[2]) Die Unbeständigkeit der bis jetzt bekannten Indophenole gegen Säuren lässt sich wohl durch die Anwesenheit einer Imid- oder Amidogruppe, die Beständigkeit der vorliegenden Körper durch die Abwesenheit derselben und den dadurch bedingten Säurecharakter erklären.

Das Indophenol spaltet unter dem weiteren Einflusse der concentrirten Schwefelsäure ein Wassermolekül ab:

und dem entstehenden Resorufin muss nachstehende Constitution zukommen:



Bei der Behandlung mit reducirenden Agentien geht dasselbe in:



Hydroresorufin oder Dioxyphenoxazin, über.

Wir sind nun in der Lage unsere Ansicht über die Constitution des Resorufins durch eine ganze Reihe von neuen synthetischen Darstellungsmethoden desselben beweisen zu können, welche keine andere Deutung zulassen.

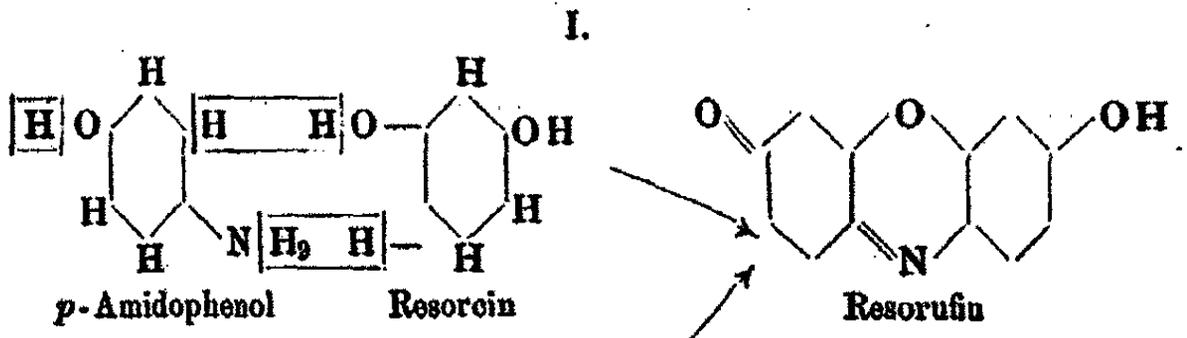
Da hier aus einem Resorcinmolekül ein Sauerstoffatom austritt, so lag es nahe eine Synthese aus Nitrosophenol und Resorcin zu versuchen. In der That entsteht Resorufin reichlich, wenn man eine Lösung von Nitrosophenol und Resorcin in concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade erhitzt. Ebenso entsteht dieses aber, wenn man in derselben Weise Nitrosoresorcin auf Phenol einwirken lässt.

Im ersteren Falle könnte man den Einwand erheben, dass aus dem Nitrosophenol unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure die Nitrosogruppe in Form von Oxyden des Stickstoffs abgespalten und auf das Resorcin übertragen würde. Eine andere Darstellungsmethode des Resorufins aber, welche wir beobachteten, macht diesen Einwand hinfällig. Löst man gleiche Moleküle Paraamidophenol und Resorcin in concentrirter Schwefelsäure, und fügt etwas gepulverten Braunstein hinzu, so färbt sich das Gemisch alsbald tiefblau. Beim Erhitzen auf dem Wasserbade geht die Farbe in Violett über und man erhält beim Eingiessen in Wasser das Resorufin mit allen seinen charakteristischen Eigenschaften.

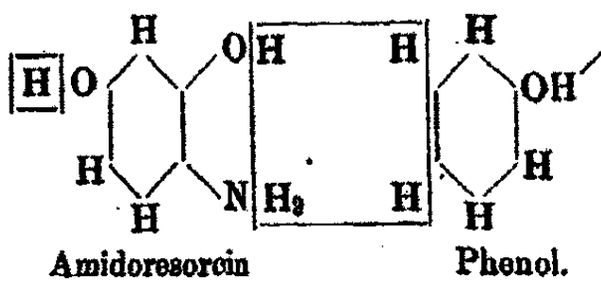
In gleicher Weise entsteht dasselbe aber, wenn man das unsymmetrische Amidoresorcin mit Phenol zusammen oxydirt. Wir haben das Resorufin durch seine bei 223° schmelzende Acetylverbindung, sowie durch die Darstellung von fluorescirendem Blau identificirt.

Die Reaction muss hier im Sinne der beiden folgenden Schematas verlaufen:

I.



II.



Oxydirt man Amidoresorcin mit Orthokresol oder lässt man Nitrosoresorcin auf dasselbe einwirken, so entsteht ein dem Resorufin analoger Körper, nicht aber, wenn man Parakresol anwandte. Es bestätigt dieses Verhalten die Annahme, dass der Stickstoff zum Hydroxyl in die Parastelle eingreift.

Ferner erhielten wir »Resorufin« bei der Einwirkung von Chinonchlorimid $O = C_6H_4 = NCl$ auf Resorcin in schwefelsaurer Lösung, eine Reaction, die der Bildung des Körpers aus Nitrosophenol und Resorcin ganz analog ist. In beiden Fällen wirkt ein Theil dieser Körper als Oxydationsmittel und wird selbst zu Amidophenol reducirt, entsprechend der Gleichung: $(OC_6H_4NCl)_3 + (C_6H_6O_2)_2 = HOC_6H_4NH_2 + 2\,C_{12}H_7NO_3 + 3\,HCl$.

Eine weitere Bestätigung unserer Ansicht liegt in der Bildung von Diphenylamin bei der Zinkstaubdestillation des Hydroresorufins. Ob dabei auch Phenoxazin entsteht, haben wir wir nicht nachweisen können. Es ist bis jetzt überhaupt nicht bekannt, ob dieser Körper die Zinkstaubdestillation unverändert erträgt, oder ob ihm dabei der Sauerstoff entzogen wird.

Das Resorufin enthält als chromophore Gruppe den Chinonimidrest, $O = C_6H_4 = N-$, denn dieser nimmt bei der Ueberführung in die Leukoverbindung den Wasserstoff auf.

Wir betonen dieses, weil die von Bernthsen ausgesprochene Ansicht, dass das Phenoxazin zu den Chromogenen gehört, neuerdings vielfach wiederholt worden ist[1]).

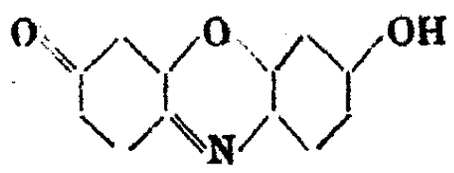
---

[1]) Vergl. Richter, Lehrb. der organ. Chemie 1889; ferner Knorr, diese Berichte XXII, 2081.

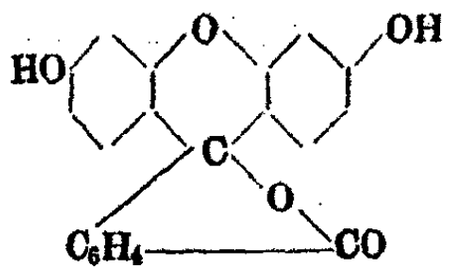
Dass dieses nicht der Fall ist, dafür liefert die Farblosigkeit des Hydroresorufins, welches ein Dihydroxylderivat des Phenoxazins ist, den besten Beweis.

Die Phenoxazinfarbstoffe stehen zum Phenoxazin genau in demselben Verhältniss wie die Indophenole zum Diphenylamin, und letzteres könnte mit demselben Recht für ein Chromogen angesehen werden wie jenes. Dasselbe muss wohl vom Thiodiphenylamin gelten.

Der leichte Austritt eines Wassermoleküls aus den Hydroxylen zweier Resorcinreste erinnert lebhaft an die Bildung des Fluoresceïns. In der That herrscht eine gewisse Aehnlichkeit zwischen beiden Substanzen, sowohl mit Bezug auf ihre Eigenschaften als auf ihre chemische Constitution, wie dieses durch nachstehende Zusammenstellung deutlich wird:



Resorufin



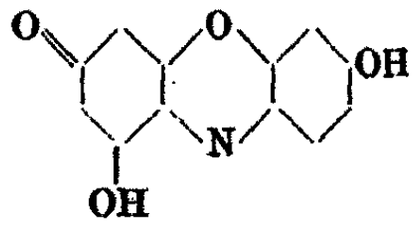
Fluoresceïn

Bei beiden Körpern finden wir die fast vereinzelt dastehende Erscheinung, dass der Farbstoffcharakter durch Einführung von Halogenen in erheblicher Weise weiter entwickelt wird.

Das fluorescirende Blau (Tetrabromresorufin) steht zum Resorufin mit Bezug auf seine Färbeeigenschaften in ganz ähnlichem Verhältniss wie das Eosin zum Fluoresceïn.

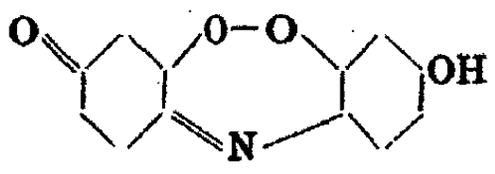
Grössere Schwierigkeiten macht die Interpretation der Formel des Resazurins: $C_{12}H_7NO_4$.

Der Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms liess von vornherein vermuthen, dass dieser Körper ein hydroxylirtes Resorufin von der Formel:



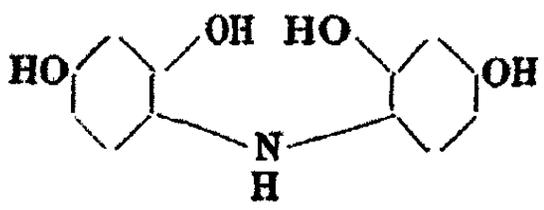
sei. Die Bildung einsäuriger Salze, wie die eines Monacetylderivats und Monoäthyläthers, sprechen aber gar zu deutlich, gegen die Anwesenheit zweier Hydroxyle im Molekül. Auch das Tetrabromderivat in welchem die sauren Eigenschaften erheblich verstärkt sind, liefert nur einsäurige Salze, und ein Versuch den Monoäthyläther zu

acetyliren, führte zu einem negativen Resultate. Es scheint demnach, als ob dem vierten Sauerstoffatom eine andere Funktion als die eines Hydroxylsauerstoffs zukäme. Möglicherweise liegt hier zwischen zwei Sauerstoffatomen eine Bindung vor, wie sie im Cedriret und auch im Galleïn angenommen wird, und welche durch nachstehende Formel zum Ausdruck kommt:



Es würde diese Formel einigermaassen den leichten Austritt eines Sauerstoffatoms beim Uebergang des Resazurins in Resorufin erklären.

Unter dem Einfluss des nascenten Wasserstoffs würde zuerst das Tetraoxydiphenylamin



entstehen, welches durch Anhydrisation in Hydroresorufin und schliesslich durch Oxydation in Resorufin übergeht. Wir können diese Erklärung vorläufig nur als eine rein hypothetische aussprechen, und verkennen nicht, dass obige Formel des Resazurins mancherlei Bedenken aufkommen lässt!

Eine Diskussion der von Brunner aufgestellten Constitutionsformeln, nach welchen die Farbstoffe den Rest $-N<^{O}_{O}>C_6H_4$ enthalten sollen, erscheint hier um so überflüssiger, als dieselben auf unrichtigen empirischen Formeln basirten.

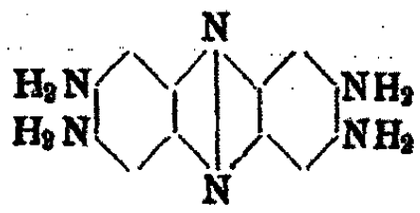
Die vorliegende Untersuchung scheint aber doch zu beweisen, wie wenig Hr. Brunner berechtigt war, die Arbeiten von Weselsky und Benedikt einer so scharfen Kritik zu unterwerfen.

Basel, Universitätslaboratorium.

540. R. Nietzki: Ueber die Bildung von Azinen aus Orthodiaminen und Polyaminen.

(Eingegangen am 14. November.)

Zu Anfang dieses Jahres machte ich der Gesellschaft gemeinschaftlich mit Hrn. E. Müller Mittheilung über das Verhalten des symmetrischen Tetramidobenzols bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs. Bei der sich hier abspielenden Reaction treten zwei Moleküle des Tetramins zusammen, und während zwei Stickstoffatome in Form von Ammoniak austreten, entsteht ein Tetramidophenazin. Dieser Körper enthält je zwei Amidogruppen zu einander in der Orthostellung, denn er vermag sich mit zwei Molekülen eines Diketons zu einem Triazin zu vereinigen, es muss ihm demnach die Constitutionsformel:

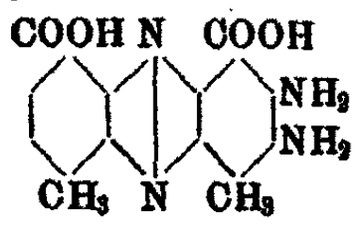


zukommen.

Hr. E. Müller[2]) hat bald darauf im hiesigen Laboratorium nachgewiesen, dass das unsymmetrische Triamidobenzol sich in ähnlicher Weise verhält, und dass dabei ein Triamidophenazin gebildet wird.

Gleichzeitig mit dem Erscheinen der ersteren Abhandlung theilten die HH. O. Fischer und E. Hepp[3]) die Resultate einer Untersuchung des von Griess dargestellten Oxydationsproductes des *o*-Phenylendiamins mit. Aus dieser Untersuchung geht hervor, dass der Körper ein Diamidophenazin ist, dessen Constitution die genannten Forscher vorläufig noch als unentschieden betrachten. Vor Kurzem machte nun Hr. Kehrmann[4]) die Mittheilung, dass er durch Oxydation der *o*-Diamido-*p*-Toluylsäure:

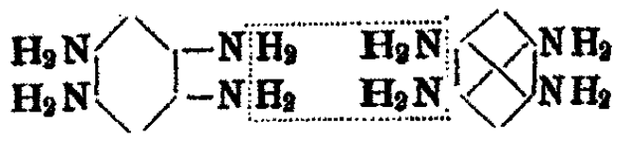
ein Diamidoazin erhalten habe, welchem mit Bezug auf Amido- und Azinstickstoff die Formel:



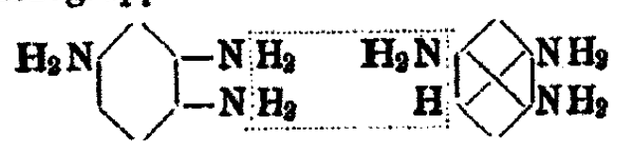
[1]) Diese Berichte XXII, 447.
[2]) Diese Berichte XXII, 856.
[3]) Diese Berichte XXII, 8, 355.
[4]) Diese Berichte XXII, 1983.

zukommen muss. Er zieht daraus den Schluss, dass bei der Oxydation des *o*-Phenylendiamins die Reaction im ähnlichen Sinne verläuft. Die oben erwähnte Bildung der Azine aus den Tri- und Tetraminen spricht nun, ganz unabhängig von den Versuchen Kehrmann's, dafür, dass der Vorgang in der That nicht anders aufgefasst werden kann.

Die Thatsache, dass beim Tetramin ein Tetramidoazin, beim Triamin ein Tri- und beim Diamin ein Diamidoazin entsteht, lässt erkennen, dass die Orthodiamine demselben Gesetz unterliegen, welches ich für die gemeinsame Oxydation der Paradiamine mit parafreien Monaminen nachgewiesen habe. Die Stickstoffatome greifen auch hier in die Parastelle zur Amidogruppe des zweiten Moleküls ein, mit dem einzigen Unterschied, dass bei den Orthoverbindungen dieses Eingreifen ein doppeltes ist. Sind diese Parastellen durch leicht zu entfernende Gruppen, wie die Amidogruppe, besetzt, so wird diese eliminirt. Beim Tetramidobenzol ist dieses in beiden Stellen der Fall und die Reaction vollzieht sich im Sinne des folgenden Schemas:

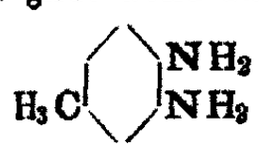


Beim Trimadobenzol ist nur eine Stelle besetzt und es wird daher nur eine Amidogruppe eliminirt:



Beim *o*-Diamidobenzol sind beide Parastellen frei und werden von den Stickstoffatomen des zweiten Moleküls in Angriff genommen:

Ist dagegen eine Parastelle durch eine stabilere Gruppe, wie z. B. die Methylgruppe, besetzt, so kann die Azinbildung nicht eintreten. Aus diesem Grunde giebt wohl auch das *m-p*-Tolylendiamin:



kein Azin.

Ein solches dürfte sich aber aus dem benachbarten *o*-Tolylendiamin von der Stellung $C\overset{1}{H}_3\,N\overset{2}{H}_2\,N\overset{3}{H}_2$ bilden.

Die obige Auffassung macht es allein verständlich, dass bei der Oxydation des Triamidobenzols zwei Stickstoffatome austreten und nicht die beiden unbesetzten Orthostellen in Angriff genommen werden.

Basel, *Universitätslaboratium.*

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 14, S. 2737, Z. 1 v.o. lies: »Materials« statt »Malenals«.

» » » 14, » 2740, » 6 v.u., 2749 Z. 16 v.o., 2752 Z. 14 v.o. lies: »Brechende Winkel« statt »Brechungswinkel«.

» » » 14, » 2741, » 1 v.u. lies: »H= (Doppelbindung)« statt »H«.

» » » 14, » 2744, » 12 v.o. lies: $\frac{N}{5.85}$ statt $\frac{5.85}{N}$.

» » » 14, » 2744, » 17 v.o. lies: $\frac{5.85}{5.45} \cdot 142 = 152.4$ statt $\frac{5.85}{5.45} \cdot 0.142 = 152.4$.

» » » 14, » 2744, » 19 v.o. lies: $\frac{5.85}{6.7} \cdot 176 = 153.7$ statt $\frac{5.85}{6.7} \cdot 0.176 = 153.6$.

» » » 14, » 2747, » 9 v.u. lies: »Aethyleugenol« statt »Methyleugenol«.

» » » 14, » 2749, » 10 v.o. lies: »1.119 spec. Gew.« statt »1.1.9 spec. Gew.«.

» » » 14, » 2752, » 13 v.u. lies: »Bertram und Gildemeister« statt »Bertram und Geldmacher«.

» » » 14, » 2753, » 5 v.o. lies: »Eugenol« statt »Phenol (B. u. G.)«.

» » » 14, » 2753, » 6 v.o. lies: »Phenol (B. u. G.)« statt »Eugenol«.

» » » 14, » 2753, » 5 v.o. lies: »*m*-Methoxyparaoxyallylbenzol« statt »*o*-Methoxyparaoxyallylphenol«.

» » » 14, » 2757, » 19 v.o. lies: »b m« aus der Formel für die Dampfdichte zu streichen.

» » » 14, » 2757, » 9 v.u. lies: »Phenylpropionsäure Sdpkt. 280°« statt »200°«.

» » » 14, » 2757, » 5 v.u. lies: »*o*-Oxymethylchavicol« statt »*o*-Methylchavicol«.

Nächste Sitzung: Montag, 25. November 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. November 1889.

Vorsitzender: Hr. H. Landolt, Vice-Präsident.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Dodge, Frank D., New-York;
Jacobs, Dr. Erich,
Herz, R.,
Jansen, R.,
Philips, A.,
} Berlin;
Fennel, Prof. Carl, Cincinnati, U. S. A.;
Vaubel, Dr. Wilhelm, Giessen.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Grandmougin, Assistent, Chemie-Schule, Mülhausen i. E. (durch E. Nölting und Ferd. Tiemann);
Ellinger, Alexander, Georgenstr. 35, Berlin (durch Ferd. Tiemann und J. Biedermann);
Reinglass, Paul, Krausnickstr. 21 III, Berlin (durch C. Reimarus und J. Biedermann);
Miner, Dwight, Kaiser Wilhelmstr. 19 IV, Berlin (durch S. Gabriel und J. Biedermann);
Wenzel, Adolph,
Wender, Dr. N.,
Sonnenthal, S. Ritter von,
} chem. Labor. Czernowitz (durch R. Přibram und S. Gabriel);
Romÿn, Gysbert, Bocht van Guinea 22, Leiden (Holland) (durch J. M. van Bemmelen und C. Hensgen);
Bond, L. M., Ensley, Alabama, U. S. A. (durch G. Archbold und R. Daum);
Bandrowski, Dr. Fr. Xaver, Lemberg (durch Br. Pawlewski und A. Freund);
Hoffmann, Dr. Albert, Grosse Bleiche 42, Mainz (durch W. Fresenius und E. Hintz).

Für die Bibliothek sind als Geschenke eingegangen:

424. Groth, P. Tabellarische Uebersicht der Mineralien nach ihren krystallographisch-chemischen Beziehungen. 3. Aufl. Braunschweig 1889.

624. Wein, Ernst. Agriculturchemische Analyse. Stuttgart 1889.

625. Lainer, Alexander. Lehrbuch der photographischen Chemie und Photochemie. I. Thl. Anorganische Chemie. Halle a./S. 1889.

626. Eder, Josef Maria. Die Photographie mit Bromsilber-Gelatine und Chlorsilber-Gelatine. 4. Aufl. Halle a./S. 1890.

627. Istrati, C. J. Anuarul laboratorului de chimie organica pe anul bugetar 1888—1889. Volumul I. Bucuresci 1889.

Der Vorsitzende: H. Landolt. Der Schriftführer: A. Pinner.

Mittheilungen.

541. Fr. Ebel: Ueber antimonsaure Salze.

(Eingegangen am 15. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Alkaliantimoniate sind hauptsächlich von Frémy[1]) und Heffter[2]) und neuerdings durch v. Knorre und Olschewsky[3]) untersucht worden, während sich mit dem Studium der übrigen antimonsauren Salze besonders Heffter befasst hat.

Im Anschluss an die Heffter'sche Arbeit habe ich eine Reihe von Verbindungen der Antimonsäure mit Salzbasen dargestellt und hinsichtlich ihrer Zusammensetzung und Eigenschaften untersucht. Diese Salze wurden erhalten, indem reines Natriumantimoniat ($Na_9H_2Sb_2O_7 + 7H_2O$) in der erforderlichen Menge siedenden Wassers gelöst — 3 g $Na_2H_2Sb_2O_7$ lösen sich in ungefähr 1200 ccm heissem Wasser auf — und die klare Lösung in Siedhitze unter fortwährendem Umrühren mit der concentrirten Auflösung eines Ueberschusses des zu fällenden Metallsalzes versetzt wurde. Es entstanden theils weisse, theils gefärbte, voluminöse Niederschläge, welche sich in der Regel gut auswaschen liessen.

[1]) Journ. für prakt. Chem. 29, 86 und 34, 290.
[2]) Poggendorff's Ann. 86, 418.
[3]) Diese Berichte XVIII, 2353 und XX, 3043.

Die ausgewaschenen Niederschläge wurden durch mehrtägiges Stehen an der Luft getrocknet, hierauf fein pulverisirt und analysirt.

Es ergab sich, dass diese Verbindungen mit Ausnahme derjenigen des Eisenoxyds und der Thonerde von der Metaantimonsäure abzuleiten und entsprechend der Formel $\overset{II}{R}Sb_2O_6 + xH_2O$ zusammengesetzt sind, worin R ein zweiwerthiges Metall bedeutet.

Ich habe im anorganischen Laboratorium der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin die folgenden Antimoniate dargestellt und untersucht:

1. das Baryumantimoniat, $BaSb_2O_6 + 5H_2O$;
2. das Berylliumantimoniat, $BeSb_2O_6 + 6H_2O$;
3. das Silberantimoniat, $Ag_2Sb_2O_6 + 3H_2O$;
4. das Kupferantimoniat, $CuSb_2O_6 + 5H_2O$;
5. das Cadmiumantimoniat, $CdSb_2O_6 + 6H_2O$;
6. das Bleiantimoniat, $PbSb_2O_6 + 5H_2O$;
7. das Zinkantimoniat, $ZnSb_2O_6 + 5H_2O$;
8. das Manganantimoniat, $MnSO_2O_6 + 5H_2O$;
9. das amorphe Cobaltantimoniat, $CoSb_2O_6 + 6H_2O$;
10. das krystallisirte Cobaltantimoniat, $CoSb_2O_6 + 12H_2O$;
11. das amorphe Nickelantimoniat, $NiSb_2O_6 + 6H_2O$;
12. das krystallisirte Nickelantimoniat, $NiSb_2O_6 + 12H_2O$;
13. das Eisenoxydantimoniat, $Fe_2O_3 . Sb_2O_5 + 7H_2O$;
14. das Aluminiumantimoniat, $Al_2O_3Sb_2O_5 + 9H_2O$.

Ueber diese Resultate, welche mit den von Beilstein und Blaese[1]) neuerdings veröffentlichten theilweise übereinstimmen, behalte ich mir vor, demnächst eingehend zu berichten.

Schmidtmannshall bei Aschersleben, im November 1889.

[1]) Diese Berichte XXII, Ref. 530.

542. Erich Harnack: Ueber die Darstellung und die Eigenschaften aschefreien Albumins.

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer früheren Abhandlung [1]) habe ich die Resultate meiner Untersuchungen über die Kupferverbindungen des Albumins zur Mittheilung gebracht. Es war ein dreifacher Zweck, welchen ich bei jener Arbeit verfolgte: einmal wollte ich feststellen, ob die Verbindungen des Eiweisskörpers mit Metallen in gesetzmässigen Gewichts- (Aequivalent-)verhältnissen vor sich gehen, sodann suchte ich hieraus das denkbar kleinste Moleculargewicht des Albumins zu ermitteln, und endlich war ich bemüht, die Metallverbindung des Eiweisses in reinem, d. h. abgesehen vom Metalloxyd »aschefreiem« Zustande herzustellen und als Ausgangspunkt für die analytische Untersuchung des Albumins zu verwerthen.

Nach allen drei Richtungen hin erhielt ich positive Resultate und berechnete das Moleculargewicht des Albumins auf 4618. Später hat Loew [2]) die Hauptresultate meiner Arbeit bei Untersuchung von Silberverbindungen des Albumins bestätigt und unter Verdreifachung der seiner Zeit von Lieberkühn [3]) aufgestellten Formel ein Moleculargewicht von 4836 für das Albumin berechnet. Wenn übrigens Loew meint, ich hätte eine neue Eiweissformel aufzustellen gesucht, weil ich zu niedrigeren Zahlen für den Schwefelgehalt des Albumins gelangt wäre, als Lieberkühn, so irrt er. Mir lag hauptsächlich daran, das denkbar niedrigste Moleculargewicht des Albumins (ausgehend vom Kupfergehalte des Kupferalbuminates von constanter Zusammensetzung) zu bestimmen. Lieberkühn legte seiner Berechnung einen Kupfergehalt von ca. 4 1/2 pCt. zu Grunde; nach meinen Untersuchungen hat die kupferärmste Verbindung nur ca. 1.35 pCt., und hieraus berechnete sich das obige Moleculargewicht. Dieses Hauptresultat meiner Untersuchungen hat Loew, wie schon bemerkt, voll bestätigt, indem er zu dem Ergebniss gelangte, dass die Lieberkühn'sche Albuminformel zu verdreifachen sei. Dass die empirische Formel, welche ich aufzustellen versuchte, noch nicht als definitive zu betrachten sei, war mir nicht zweifelhaft: ob im Moleküle des Albumins 206 oder 216 Atome Kupfer enthalten sind, das wird sich vorläufig noch nicht sicher entscheiden lassen. Einige minder wesentliche Einwände von Loew [4]) übergehe ich, auf die Frage nach dem

---

[1]) Zeitschr. für physiolog. Chem. V, 198.

[2]) Loew, Pflüger's Archiv Bd. 31, S. 393.

[3]) Lieberkühn, Poggend. Annal. 86, 121. 1852.

[4]) Erwähnt sei nur noch, dass ich Platinalbuminate weder selbst hergestellt noch untersucht habe, wie es nach Loew's Bemerkungen darüber den

Schwefelgehalte des Albumins werde ich in einer besonderen Abhandlung zurückkommen.

Zunächst interessirte mich eine andere, weit wichtigere Frage, der ich im Anschluss an meine früheren Untersuchungen nachging. Ich hatte mich davon überzeugt, dass es durch wiederholtes Lösen und Wiederausfällen des Kupferalbuminates ohne Schwierigkeit gelingt, das letztere so darzustellen, dass es beim Verbrennen ausser dem Kupferoxyd keinen anderen anorganischen Bestandtheil hinterlässt. Ich bemühte mich nun, aus solchem Kupferalbuminate durch Trennung der Verbindung von Kupfer und Eiweiss das letztere unverändert in reinem unverbundenen, wie man zu sagen pflegt, aschefreiem Zustande darzustellen. Nach manchen vergeblichen Bemühungen gelangte ich schliesslich auf relativ einfachem Wege zum Ziele, und die dabei gemachten Beobachtungen über die Eigenschaften des gewonnenen Eiweisskörpers dürften für die Chemie der Albuminate von nicht geringem Interesse sein.

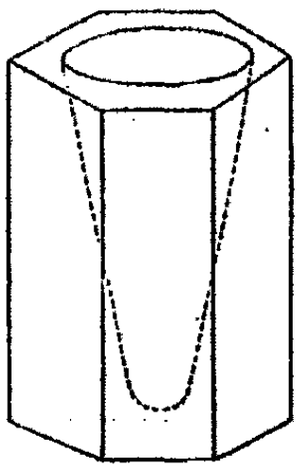
Zunächst benutzte ich mein schon früher geübtes Verfahren zur Herstellung von reinem Kupferalbuminat. Der Gang ist dabei der, dass eine Lösung von möglichst reinem Albumin nach Abscheidung der Globuline etc. aus dem Eiweiss gewonnen, durch Fällen mit Kupfersalzlösung das Metallalbuminat erzeugt und letzteres durch wiederholtes Lösen und Fällen salzfrei gemacht wird. Ein grösseres Quantum gut zerschnittenes Eiweiss wurde mit Wasser und reichlich mit Essigsäure versetzt, das Filtrat genau neutralisirt, nochmals klar filtrirt und die Eiweisslösung hierauf mit Kupfervitriollösung gefällt. Der entstandene blaugrüne feinflockige Niederschlag wurde nun sorgfältigst ausgewaschen, sodann in etwas Wasser vertheilt, durch einige Tropfen Natronlauge gelöst, aus der Lösung aber durch Neutralisiren mit Essigsäure sofort wieder gefällt [1]). Dieselbe Procedur wurde nochmals wiederholt, der Niederschlag wieder aufs Sorgfältigste ausgewaschen, sodann in einer reichlichen Menge Natronlauge gelöst und die dunkelviolettblaue, beinahe gallertige Flüssigkeit 24 Stunden lang ruhig stehen gelassen. Hierbei tritt nun die Zerlegung der Kupfer-Eiweissverbindung durch die Einwirkung des starken Alkalis ein, und fällt man am folgenden Tage durch Neutralisiren der Lösung mit Salzsäure, so erhält man einen farblosen, flockigen, im Ueberschuss der Säure nicht mehr löslichen Eiweissniederschlag, der sich gut absetzt, während das alles Kupfer in Lösung enthaltende hellgrüne Fil-

---

Anschein gewinnen könnte. Ich habe bisher nur Albuminate mit Cu, Pb und Zn hergestellt.

[1]) Das frisch gefällte Metallalbuminat löst sich bekanntlich sowohl im Ueberschuss des Alkalis, wie in dem der Säure auf, wird aber durch Neutralisiren der Lösung immer wieder gefällt.

trat leicht auf dem Filter abfliesst. Man wäscht den Niederschlag nun auf dem Filter sorgfältig aus, bemerkt aber dabei bald, dass allmäblich eine Quellung und Lösung des Eiweisses im Waschwasser stattfindet. Man muss daher von vornherein mit ziemlich grossen Quantitäten arbeiten, um einen Verlust ertragen und dabei doch die grössere Menge des Eiweisses auf dem Filter möglichst vollkommen auswaschen zu können. Ist letzteres geschehen, so bringt man den Eiweisskörper in einer Platinschale zur Trockne: man kann dies getrost in einem Trockenschranke bei 100° C. und darüber vornehmen; denn anstatt dabei zu gerinnen, schmilzt die Eiweisssubstanz anfangs und trocknet schliesslich zu einer leimartigen, durchsichtigen, überaus harten und spröden, in dickeren Schichten gelbroth gefärbten Masse ein.



Zum Pulverisiren derselben liess ich mir einen tiefen Mörser aus einem Achatblock herstellen, ein zwar kostspieliges, aber sehr brauchbares Instrument. Ein Stahlmörser musste vermieden werden, da ich die Abwesenheit von Eisen in meinem Eiweisskörper darthun wollte, und eine flache Achatschale eignet sich für derartig harte und spröde Substanzen nicht. Der Mörser hatte folgende Form:

Der so gewonnene Eiweisskörper erwies sich nun als nahezu aschefrei: erhitzt man im Platintiegel, so tritt Schmelzung, Zersetzung bei mässig starkem charakteristischem Geruche und Verkohlung ein, die Masse bläht sich mächtig auf, und die Kohle verbrennt bei heller Rothgluth ohne jede Schwierigkeit, wie überhaupt bei verkohlenden aschefreien organischen Substanzen. Ein für das Auge kaum wahrnehmbarer Anflug hinterbleibt als Verbrennungsrückstand. Das Gewicht desselben betrug für ein Gramm der Eiweisssubstanz etwa ein Milligramm, was überaus wenig ist, wenn man erwägt, dass es sich nicht um eine krystallisirte Substanz, sondern um einen auf dem Filter ausgewaschenen Niederschlag handelt und dass man das Auswaschen wegen der allmählichen Lösung der Substanz in reinem Wasser nicht gar zu weit treiben kann.

Es darf somit der Eiweisskörper als ein nahezu aschefreier bezeichnet werden: namentlich wurde constatirt, dass weder Phosphor noch Spuren eines Phosphates in der Substanz enthalten sind; auch Eisen habe ich nicht nachzuweisen vermocht.

Die Haupteigenschaften dieses »aschefreien Albumins« sind die folgenden: im feuchten Zustande quillt der Körper allmählich in reinem Wasser, wird gelblich durchscheinend und bildet endlich eine sogenannte Lösung in Wasser. Durch Kochen wird das Zustandekommen der Lösung erheblich beschleunigt. Die in Wasser aufgequollene Masse wird durch Säuren compact, bröcklich oder flockig.

Ist das Eiweiss zuvor völlig getrocknet worden, so findet die Quellung compacter Stücke in Wasser und die »Lösung« nur sehr langsam statt; hat man aber die Substanz pulverisirt und erhitzt das Wasser zum Sieden, so kommt ziemlich rasch eine klare farblose Lösung zu stande. Das aschefreie Albumin wird also durch die Siedhitze nicht in eine unlösliche Modification verwandelt oder zur Gerinnung gebracht. Die aus der Lösung durch Abdampfen des Wassers eingetrocknete Substanz ist, soweit sich dies vorläufig beurtheilen lässt, unverändert geblieben (bis auf Spuren von Pepton, die sich gebildet haben) und immer wieder in Wasser quellbar und »löslich«.

Das aschefreie Albumin wird aus seiner wässrigen Lösung gefällt: einmal durch Säuren, unlöslich im Ueberschuss, sodann durch Neutralsalzlösungen (Chlornatrium etc. etc.), selbst recht verdünnte, erst durch sehr starkes Verdünnen des Gemisches wieder löslich. Das Ausgefällte ist unverändert geblieben, nach dem Abfiltriren und Auswaschen zeigt es wieder die obigen Eigenschaften. Kocht man dagegen den durch Kochsalzlösung etc. erzeugten Niederschlag zusammen mit der Lösung, so wird er mehr und mehr in die in Wasser unlösliche Modification des Albumins übergeführt. Natürlich fällen auch lösliche Salze der schweren Metalle, die eben in Wasser unlösliche Metallalbuminate bilden, selbstverständlich fällen auch die Phosphorwolframsäure, das Ferrocyankalium u. s. w. Wie dagegen das aschefreie Albumin aus seiner Lösung nicht durch Siedhitze zur Gerinnung gebracht wird, so wird es auch weder durch Alkohol, noch durch Aether, noch durch Phenol oder Tannin gefällt.

Die geschilderten Eigenschaften unserer Substanz liefern den Beweis, dass es sich bei dem Herstellungsverfahren nicht etwa um die Umwandlung des Albumins in eine andere Eiweisscategorie handelt. Es wird Niemandem einfallen, etwa an das Myosin zu denken, weil unser Eiweisskörper aus seinen Lösungen durch Neutralsalze und durch Säuren gefällt wird. Von den Alkalialbuminaten, an deren Bildung man am ehesten denken könnte, unterscheidet er sich schon durch die Unlöslichkeit des durch Säuren erzeugten Niederschlags im Säureüberschuss, ferner durch die »Löslichkeit« in reinem Wasser, die Fällbarkeit durch Neutralsalze und durch das Fehlen der anorganischen Substanzen. Ammoniak ist bei unserem Herstellungsverfahren gar nicht zur Anwendung gekommen.

Die Nichtfällbarkeit durch Alkohol unterscheidet unser Albumin von den verschiedensten anderen Eiweissstoffen, während es sich andererseits durch zahlreiche Eigenschaften als ein genuiner Eiweisskörper documentirt und z. B. auch von den Peptonen wesentlich unterscheidet.

Wir haben es also in der That mit Albumin, aber mit aschefreiem, d. h. mit unverbundenem Albumin zu thun, welches eben zum Theil ganz andere Eigenschaften besitzt, als nachdem es sich mit

Kalkphosphat u. s. w. verbunden hat. Die bemerkenswerthesten Unterschiede sind die folgenden:

1. Reines, d. h. unverbundenes Eieralbumin ist durch Siedhitze nicht coagulirbar und scheint überhaupt für sich der sogenannten geronnenen Modification nicht fähig zu sein.

2. Reines Eieralbumin wird durch Alkohol, Aether, Phenol und Tannin nicht gefällt.

3. Reines Eieralbumin bildet mit reinem kaltem Wasser eine Quellung, die allmählich, namentlich beim Erhitzen bis zum Sieden, den Charakter einer »Lösung« annimmt. Aus letzterer wird das Albumin gefällt durch Neutralsalzlösungen (wieder löslich durch sehr starke Verdünnung) und durch Säuren (unlöslich im Ueberschuss), nicht durch Alkalien. Wird der durch Neutralsalzlösung erzeugte Niederschlag zusammen mit der Lösung gekocht, so wird er mehr und mehr in die unlösliche Eiweissmodification übergeführt.

4. Das durch Eindampfen seiner Lösung bei 100° eingetrocknete Eiweiss hat seine Eigenschaften nicht verändert, quillt immer wieder in Wasser, löst sich beim Sieden u. s. w.

Indem ich mich für diesmal auf die obigen Angaben beschränke, will ich nur noch darauf hinweisen, dass mit der Unfähigkeit des »aschefreien« Albumins, durch Siedhitze congulirt zu werden, etwas bestätigt worden ist, was man schon wiederholentlich vorausgesagt hat. Man hat sich ja schon vielfach bemüht, salzfreies Albumin herzustellen. Am Besten ist dies Alex. Schmidt und seinen Schülern [1]) auf dem Wege der Dialyse gelungen. Hierbei wurde bereits die Beobachtung gemacht, dass durch Dialyse nahezu salzfrei gewordenes Albumin weder durch die Siedhitze coagulirt noch durch Alkohol gefällt wurde, während dies sofort geschah, sobald ein gewisses Quantum von Chlornatrium der Lösung hinzugefügt wurde.

Ob in letzterer Hinsicht nicht vielleicht ein kleiner Irrthum in der Beobachtung vorliegt, vermag ich nicht sicher zu entscheiden. Schmidt und Aronstein scheinen nämlich nicht beobachtet zu haben, dass das Chlornatrium an sich schon das salzfreie Albumin aus seiner Lösung ausfällt, ohne Siedhitze oder Alkohol. Nach meinen Beobachtungen verhält sich die Sache in folgender Weise: setzt man zu der Lösung des aschefreien Albumins tropfenweise Kochsalzlösung oder sonst ein Neutralsalz, so löst sich anfänglich der entstehende

[1]) Vergl. B. Aronstein, über die Darstellung salzfreier Albuminlösungen vermittelst der Diffusion. Diss. inaug. Dorpat, 1873.

Niederschlag beim Umschütteln wieder klar auf. Kocht man dann sofort diese Lösung, so tritt keine Coagulation ein. Versetzt man die Lösung aber weiter mit Kochsalz, so wird bald der Niederschlag bleibend. Durch starkes Verdünnen mit Wasser ist dieser Niederschlag wieder löslich; verdünnt man dagegen nicht, kocht man vielmehr den Niederschlag zusammen mit der Lösung, so wird er mehr und mehr in Wasser unlöslich gemacht. Diese Thatsachen beweisen: einmal, dass das Albumin nur in seiner Verbindung mit Salzen der Coagulation durch Siedhitze fähig ist, und sodann, dass es sich nicht um eine Vermischung des Albumins mit den Salzen, sondern um eine Verbindung handelt; denn die Coagulationsfähigkeit des Albumins durch Siedhitze tritt nur allmählich ein, je mehr sich das Eiweiss wieder mit Neutralsalzen zu vereinigen vermag. Ausserdem wird dadurch bewiesen, dass unser Präparat genuines Eiweiss geblieben ist. Mit der Fällbarkeit durch Alkohol u. s. w. verhält es sich ganz analog: die Lösung des aschefreien Albumins wird durch Alkohol nicht gefällt. Setzt man blos soviel Kochsalz hinzu, dass der entstehende Niederschlag sich beim Umschütteln wieder löst, so wird die Lösung durch Alkohol direct nicht gefällt, bei längerem Stehen aber tritt eine mehr und mehr zunehmende Trübung auf. Auch daraus ergiebt sich also, dass das Eiweiss eine gewisse Zeit braucht, um sich wieder mit dem Neutralsalze zu vereinigen und dadurch seine Fällbarkeit durch Alkohol wieder zu gewinnen. [1])

Die weitere umfassende chemische Untersuchung des aschefreien Albumins wird darzuthun haben, dass hier wirklich ein chemisches Individuum gegeben ist; a priori lässt sich das zwar nicht mit Sicherheit erweisen, aber kaum bezweifeln, da bei dem Herstellungsverfahren die Globuline des Eiweisses entfernt wurden. Indessen thut das auch vorläufig gar nichts zur Sache. Das Wichtige sind die Unterschiede in den Eigenschaften des aschefreien und aschehaltigen Albumins.

Wir wollen vorläufig darauf verzichten, auf all die weit gehenden Folgerungen hinzuweisen, die sich in physiologischer Hinsicht ergeben, namentlich für alle Gerinnungsvorgänge, bei denen Eiweisskörper betheiligt sind, z. B. in der Milch, im Blute u. s. w. Zahl-

---

[1]) Versuche, aschefreies Albumin herzustellen, sind ausser den oben genannten noch vielfach ausgeführt worden. Nach einem dem meinigen ganz analogen Darstellungsverfahren, nämlich mittelst Zersetzung von Bleialbuminat durch Kohlensäure und SH_2, bemühte sich Wurtz (Annal. de Chim. et de Phys. 3. Sér. T. XII, pag. 217) zum Ziele zu gelangen, doch enthielt sein Präparat noch Kalkphosphat. — Neuerdings hat Schrötter (diese Berichte XX, pag. 1950) aschefreie, in Alkohol lösliche Benzoyläther von Eiweisskörpern dargestellt.

reiche Beobachtungen haben uns ja schon darauf hingewiesen, dass die im Eiweiss enthaltenen, oder richtiger gesagt, die mit dem Eiweiss verbundenen Salze hierbei eine hochwichtige Rolle spielen. Auch in pharmakologischer Hinsicht ist der Umstand, dass wir es im lebenden Organismus stets mit aschehaltigem Eiweiss zu thun haben, jedenfalls von höchster Bedeutung. Dass das Eiweiss bei seiner Vereinigung mit Metalloxyden seine basischen Phosphate u. s. w. allmählich verliert, ist eine sehr bemerkenswerthe Thatsache.

Es war bisher die Annahme sehr verbreitet, dass sich aschefreies Albumin gar nicht in reinem Wasser lösen werde: jetzt wissen wir, diese Voraussetzung war eine irrthümliche. Im Gegentheil, das Albumin ist durch zahlreiche Einwirkungen unlöslich zu machen nur, wenn es mit Aschebestandtheilen verbunden ist. Erklären lässt sich diese Thatsache nicht, sie ist ein Räthsel mehr in dem eigenthümlichen Verhalten der Eiweissverbindungen; aber bekanntlich lässt sich bei anderen »colloïden« Substanzen ein ganz analoges Verhalten beobachten. Die mit Hülfe des Dialysators erhaltenen »Lösungen« von Kieselsäure oder Thonerde gerinnen sofort auf Zusatz einer kleinen Salzmenge, oder aber beim Erhitzen auf Zusatz von Kochsalz bezw. Glaubersalz. Die Löslichkeit des aschefreien Albumins in Wasser ist freilich nur in dem Sinne zu verstehen, wie die Löslichkeit des Eiweisses überhaupt. Um eine wirkliche Lösung in Wasser handelt es sich bei dem colloïden Eiweisskörper wohl ebenso wenig, wie bei jenen Substanzen: es ist vielmehr der Zustand einer sehr vollkommenen Quellung, in welchem sich die colloïde Substanz befindet.

Ob es jemals gelingen wird, reines Eieralbumin in krystallisirtem Zustande darzustellen, ist fraglich. Neuerdings ist es Hofmeister[1]) gelungen, krystallisirte Verbindungen des Eieralbumins mit Ammoniumsulfat zu gewinnen, aber aus der durch Dialyse salzfrei gemachten Albuminlösung erhielt er keine Krystalle. Immerhin erscheint die Sache bei dem gegenwärtigen Stande unseres Wissens und Könnens nicht als völlig aussichtslos, und Bunge hat Recht, wenn er sagt, dass die Analyse und Untersuchung der reinen Eiweisskrystalle und ihrer sämmtlichen Spaltungsproducte das Fundament der ganzen physiologischen Chemie bilden würde. Durch die Möglichkeit der Herstellung aschefreien Albumins dürften wir diesem Ziele immerhin um ein Stück näher gekommen sein.

Halle a. S., im November 1889.

---

[1]) Hofmeister, Zeitschr. f. physiol. Chemie Bd. XVI, pag. 165.

548. J. M. Lovén: Synthese der Aconitsäure aus Acetylendicarbonsäure.

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es sei mir im Folgenden gestattet über eine bereits vor langer Zeit zufällig gemachte Beobachtung zu berichten, worüber ich bis jetzt nichts mitgetheilt habe, da mir das Resultat bislang nicht unzweifelhaft schien und meine Aufmerksamkeit durch andere Arbeiten von dem Gegenstand abgelenkt wurde.

Es wurde in der Absicht, die von Baudrowsky entdeckte Acetylendicarbonsäure darzustellen, eine weingeistige Lösung von Dibrombernsteinsäure zu der ebenfalls weingeistigen Lösung von Kaliumhydrat gesetzt und in einem Kolben am Rückflusskühler erhitzt. Das Alkali war hierbei etwas überschüssig angewandt worden, und die Erhitzung den ganzen Tag hindurch fortgesetzt. Nach dem Erkalten wurde die weingeistige Lösung, welche fast nur überschüssiges Alkali enthielt, von der gelben, schmierigen Salzmasse abgegossen, letztere in wenig Wasser gelöst, mit Schwefelsäure übersättigt und mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdestilliren des Aethers wurde eine in undeutlichen, zu Warzen vereinigten Blättchen krystallisirende, in Wasser, Alkohol und Aether sehr leicht lösliche Säure erhalten. Die letzten Aetherauszüge enthielten hauptsächlich eine in Nadeln krystallisirende, in Aether schwerlösliche Säure, die durch ihre Reactionen, sowie durch die Analyse ihres Calciumsalzes als Oxalsäure erkannt wurde. Die Analyse des bei 210° getrockneten Calciumsalzes ergab nämlich:

	Berechnet für CaC_2O_4	Gefunden
Ca	31.25	31.18 pCt.

Um die Oxalsäure zu entfernen, wurde die in Aether leicht lösliche Säure in ihr lösliches Calciumsalz übergeführt, dies mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt und die Säure dann wieder mit Aether ausgezogen.

Bei den späteren Darstellungen wurde die Oxalsäure gewöhnlich gleich aus der wässerigen Lösung der Kaliumsalze mit Chlorcalcium gefällt.

Die unmittelbar erhaltene Säure ist meist etwas gelblich, wird aber durch Ausfällung als Bleisalz und dessen Zerlegung mit Schwefelwasserstoff farblos erhalten.

Analysen von Säure verschiedener Darstellungen ergaben:

	I.	II.	III.
C	41.27	41.26	41.35 pCt.
H	3.71	3.98	3.52 »

was mit der Formel n . CHO stimmt, die verlangt:

C	41.38 pCt.
H	3.45 »

Die empirische Zusammensetzung ist also diejenige der Maleïnsäure, der Fumarsäure und der Aconitsäure. Eine directe Vergleichung liess in der That eine sehr auffallende Aehnlichkeit mit der Letztgenannten nicht verkennen.

Trotzdem war ich wegen der wenig ausgeprägten physikalischen Eigenschaften der Aconitsäure und ihrer Salze lange im Zweifel, ob man berechtigt wäre, die Identität der neuen Säure mit dieser zu behaupten.

Hier sei bemerkt, dass das Zinksalz der aus Dibrombernsteinsäure erhaltenen Säure wie dasjenige der Aconitsäure sich aus wässeriger Lösung beim Erwärmen harzig ausscheidet, um beim Erkalten wieder gelöst zu werden.

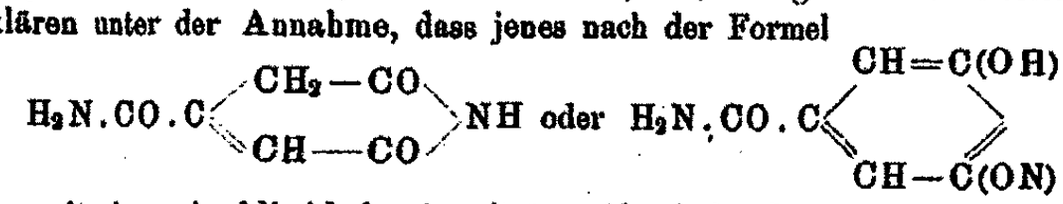
Es wurde zunächst die Säure trockner Destillation unterworfen. Dabei wurden erhalten ein wässeriges Destillat, woraus eine in kaltem Wasser mässig lösliche Säure krystallisirte, und ein öliges, das sich mit wenig Wasser allmählich zu einer blätterigen, sehr leicht löslichen Krystallmasse vereinigte. Letztere gab beim Erwärmen mit Salpetersäure eine krystallinische, wenig lösliche Säure.

An der Identität der so erhaltenen Körper mit Itacon-, Citracon- und Mesaconsäure konnte ich, nachdem sie mit den aus Citronensäure dargestellten Säuren verglichen worden waren, nicht zweifeln, trotzdem die Mengen, die ich in meinen Händen hatte, nicht zu Analysen genügten.

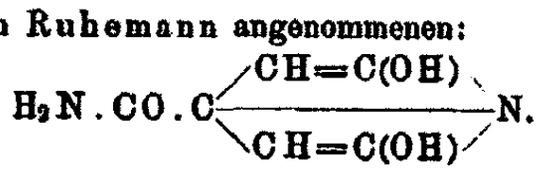
Den meiner Ansicht nach entscheidenden Beweis für die Identität gab die Einwirkung des Ammoniaks auf den Aethyläther der Säure. Es wurde nämlich dadurch Citrazinamid erhalten, das sich mit dem ebenso aus dem Aether der (von Citronensäure stammenden) Aconitsäure dargestellten [1]) als in jeder Beziehung identisch erwies.

---

[1]) S. Ruhemann, diese Berichte XX, 3367. Es sei hier bemerkt, dass ich gerade in der Hoffnung, ein Erkennungsmittel für die Aconitsäure zu gewinnen, schon vor der Erscheinung dieser Abhandlung von Ruhemann die Einwirkung des Ammoniaks auf Aconitäther versucht und dabei die Bildung von Citrazinamid beobachtet habe. Ruhemann's thatsächliche Angaben über diese Reaction kann ich völlig bestätigen. Die Entstehung des Citrazinamids aus Aconitäther scheint mir indessen weit ungezwungener, seine Bildung aus Acetylcitronensäureäther (diese Berichte XX, 799) wenigstens ebenso leicht zu erklären unter der Annahme, dass jenes nach der Formel



(also mit einem Amidimid der Aconitsäure identisch oder tautomer) constituirt sei, als nach der von Ruhemann angenommenen:



Nachdem die Entstehung der Aconitsäure aus Dibrombernsteinsäure als bewiesen angesehen werden konnte, blieb noch die Erklärung dieser Thatsache übrig.

Zunächst war zu untersuchen, ob die Aconitsäure und Oxalsäure Zersetzungsproducte intermediär entstandener Acetylendicarbonsäure waren, oder ob die Dibrombernsteinsäure unmittelbar eine tiefer gehende Zersetzung erlitt. Sowohl nach der ursprünglichen Vorschrift von Bandrowsky [1]) als auch nach der v. Baeyer [2]) modificirten Methode habe ich zu wiederholten Malen Acetylendicarbonsäure mit ihren von den genannten Forschern angegebenen Eigenschaften dargestellt [3]). Durch Versetzen der alkoholischen Lösung dieser Säure mit überschüssigem alkoholischem Kali und längeres Erhitzen am Rückflusskühler wurde eine schmierige Salzmasse erhalten, woraus in oben angegebener Weise Aconitsäure neben Oxalsäure isolirt werden konnte.

Es scheint somit zweifellos, dass weingeistiges Alkali jedenfalls zunächst normal auf die Dibrombernsteinsäure unter Erzeugung von Acetylendicarbonsäure einwirkt, und dass die Aconitsäure und Oxalsäure Zersetzungsproducte der Letzteren sind.

Irgend welche Zwischenproducte zwischen der Acetylendicarbonsäure und den genannten Zersetzungsproducten konnten bis jetzt nicht isolirt werden.

Ueber den Verlauf der Reaction kann ich daher zur Zeit nur eine Vermuthung aussprechen. Auf folgende Weise könnte man sich indessen darüber eine Vorstellung bilden, die mit schon bekannten Thatsachen im Einklang steht.

Aus dem acetylendicarbonsauren Kalium könnte durch Wasseraufnahme das Kaliumsalz der Oxalessigsäure entstehen:

$$K.O.CO.C{:}C.CO.O.K + H_2O = KOCO.CO.CH_2COOK;$$

letzteres gäbe dann mit noch unverändertem acetylendicarbonsaurem Kalium ein Condensationsproduct:

$$K.O.CO.CO.CH_2.COOK + KOCO.C{:}C.COOC = \begin{matrix} KOCO.CO.CH.COOK \\ KOCO.CH{:}C{-}{-}COOK \end{matrix}$$

das Kaliumsalz einer Oxalaconitsäure, woraus durch das überschüssige

---

[1]) Diese Berichte X, 838.

[2]) Diese Berichte XVIII, 677.

[3]) Eine Angabe von Bandrowsky kann ich jedoch nicht bestätigen. Derselbe behauptet, acetylendicarbonsaures Silber werde beim Erwärmen mit starker Salpetersäure in Cyansilber verwandelt. Indem ich diesen Versuch wiederholte, bekam ich allerdings einen in Salpetersäure unlöslichen, käsigen Niederschlag, der aber nach dem Waschen und Trocknen beim Erhitzen heftig explodirte. Ein ebenfalls höchst explosiver, möglicherweise damit identischer Körper entsteht beim Einleiten des Acetylengases in Silbernitratlösung.

Kaliumhydrat unter Abspaltung von Kaliumoxalat aconitsaures Kalium entstehen würde:

$$\begin{matrix} KO.CO.CO.CH.COOK \\ KO.CO.CH{:}C\text{—}COOK \end{matrix} + KOH$$

$$= KOCO.COOK + \begin{matrix} CH_2.COOK \\ KOCO.CH{:}C.COOK \end{matrix}.$$

Möglicherweise könnte bei der Anwendung von Dibrombernsteinsäure das Kaliumsalz zunächst entstandener Monobrommaleïnsäure auf kaliumoxalessigsaures Kalium unter Bildung von oxalaconitsaurem Kalium einwirken:

$$KO.CO.CO.CHK.COOK + K.O.COCH{:}CBr.COOK$$

$$= KBr + \begin{matrix} KOCOCO.CH.COOK \\ KOCOCH{:}C\text{—}COOK \end{matrix}$$

was ganz den bekannten Acetessigäthersynthesen u. s. w. entsprechen würde. Bekanntlich können indessen auch aus den halogensubstituirten Säuren durch Abspaltung von Halogenwasserstoff entstandene ungesättigte Säuren derartige Synthesen bewirken [1]).

Die Ausbeute an Aconitsäure ist keineswegs unbedeutend zu nennen. Trotzdem die Isolirung der Säure begreiflich nicht quantitativ geschehen konnte, habe ich 30 pCt. oder mehr von der angewandten (resp. berechneten) Acetylendicarbonsäure an Aconitsäure gewonnen.

Der experimentelle Theil obiger Arbeit ist grösstentheils im Universitätslaboratorium zu Lund ausgeführt worden.

Gothenburg, im November 1889.

544. Georg Wagner: Bemerkung zu der Abhandlung »Ueber die Tetrabromide des Diallyls«.

(Eingegangen am 18. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem mir vor Kurzem zugekommenen Hefte dieser Berichte befindet sich eine Abhandlung [2]) von Ciamician und Anderlini, in welcher die beiden aus Diallyl entstehenden Tetrabromide ($C_6H_{10}Br_4$) für geometrisch isomere Verbindungen angesprochen werden. Dieser Umstand veranlasst mich zu der Vermuthung, dass den genannten

[1]) A. Michael, diese Berichte XX, Ref. 258 und 504. Vergl. auch L. Claisen, diese Berichte XX, Ref. 318.

[2]) Diese Berichte XXII, 2497.

Herren meine, vor etwa einem Jahre gleichfalls in diesen Berichten[1]) erschienene Abhandlung unbekannt geblieben ist, denn in derselben wurde dargethan, dass das Diallyl keine einheitliche Verbindung ist, sondern aus zwei Isomeren besteht, deren Structur wahrscheinlich durch die Formeln.

I. $CH_2:CH.CH_2.CH_2.CH:CH_2$ und II. $CH_3.CH:CH.CH:CH.CH_3$ auszudrücken ist. Diese Schlussfolgerung stützt sich auf die Beobachtung, dass bei der Oxydation des Diallyls mit neutraler Permanganatlösung in beträchtlicher Menge Essigsäure gebildet wird, welche nicht gut möglich aus dem Kohlenwasserstoffe (Formel I), für welchen das Diallyl gewöhnlich gehalten wird, entstehen kann, da analog dem letzteren constituirte Verbindungen, wie Aethylen, Allylalkohol und Diallylcarbinol[2]), unter denselben Bedingungen keine Spur von dieser Säure geben. Einen noch exacteren Beweis hoffe ich durch das weitere Studium der beiden aus dem Diallyl gewonnenen viersäurigen Alkohole zu geben.

Es ist mir ferner sehr wahrscheinlich, dass auch die Isomerieverhältnisse zwischen den Tetrabromiden des Pyrrolylens oder des Piperylens in anderem Lichte erscheinen werden, sobald man erst die Einwirkung der neutralen Permanganatlösung, dieses vortrefflichen Mittels zur Bestimmung der Structur organischer Verbindungen, auf die beiden Kohlenwasserstoffe studirt hat.

Warschau, $\frac{4.}{16.}$ November 1889.

---

545. Moritz Traube: Zur Lehre von der Autoxydation (langsame Verbrennung reducirender Körper).

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Durch meine Darstellung[3]) des gegenwärtigen Standes der Lehre von der Autoxydation sieht sich Hoppe-Seyler zu einer Entgegnung[4]) veranlasst, welche auf die Streitfragen zwischen uns näher einzugehen vermeidet, dagegen zahlreiche Behauptungen bringt, die den Sachverhält von Neuem zu verwirren drohen.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3343.

[2]) Journ. der russ. phys. chem. Gesellschaft 21, 467.

[3]) Diese Berichte XXII, 1496. Ich erlaube mir, darauf aufmerksam zu machen, dass sich in meinen Mittheilungen (diese Berichte XXII, 1496—1531) mehrere sinnentstellende Druckfehler vorfinden, die auf S. 2386 berichtigt sind.

[4]) Hoppe-Seyler, diese Berichte XXII, 2215.

Vor allem handelt es sich um die Entscheidung der Frage, ob, wie Hoppe-Seyler immer noch behauptet, nascirender Wasserstoff und reducirende Körper überhaupt bei Gegenwart von Sauerstoffgas kräftig oxydirend wirken.

Ich hatte quantitative Versuche[1]) gebracht, nach welchen der aus verdünnter Schwefelsäure und Zinkamalgam nascirende Wasserstoff bei Gegenwart von Sauerstoff Oxalsäure und Kohlenoxyd nicht oxydirt. Die von Hoppe-Seyler ventilirte Frage[2]), ob bei Einwirkung von Wasserstoffatomen auf Sauerstoff —O— oder —OH oder HO—O— entstehe, ist somit überflüssig; denn Oxydationen finden überhaupt nicht statt.

Und was antwortet Hoppe-Seyler? »Bezüglich der von Hrn. Traube geschilderten Versuche über die Oxydation des Kohlenoxyds und der Oxalsäure behalte ich mir spätere Mittheilungen vor. Einen irgend wesentlichen Einfluss auf die Deutung der geschilderten Vorgänge kann das specielle Verhalten dieser Stoffe gar nicht haben«.

Was er gegen die Versuche einzuwenden hat, giebt er nicht an, sucht also die Entscheidung der Streitfrage von Neuem hinauszuschieben. Ja, er behauptet sogar, ich hielte jene kräftigen Oxydationen für richtig und schriebe sie dem Wasserstoffhyperoxyd zu, während ich gerade durch die oben erwähnten Experimente von Neuem erwiesen hatte, dass sich Wasserstoffhyperoxyd auch bei Anwesenheit bradoxydabler[3]) Körper bildet, letztere aber unverändert bleiben. Ueber diese Umkehrung des Sachverhalts enthalte ich mich jeder weiteren Bemerkung und begnüge mich, festgestellt zu haben, dass Hoppe-Seyler sachliche Einwendungen gegen meine Versuche nicht vorzubringen weiss, nach welchen nascirender Wasserstoff bei Gegenwart von O_2 kräftige Oxydationen nicht bewirkt.

Wie kann auch eine Hypothese richtig sein, welche die den alltäglichen Erfahrungen Hohn sprechende Annahme macht, dass active Sauerstoffatome durch nascirenden Wasserstoff freigemacht werden könnten, ohne von diesem kräftig reducirenden Körper selbst sofort in Beschlag genommen und unwirksam gemacht zu werden!!

Die vom Palladiumwasserstoff bei Gegenwart von O_2 bewirkten kräftigen Oxydationen schreibt Hoppe-Seyler immer noch dem nascirenden Wasserstoff zu, obgleich sie unter Mitwirkung des Palladiums geschehen. Ich führe hier nur die Versuche mit Kohlenoxyd an. Dieses wird durch Palladiumwasserstoff[4]) und O_2

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1507.
[2]) Diese Berichte XXII, 2215.
[3]) Diese Berichte XVI, 463.
[4]) Baumann, Zeitschr. für physiolog. Chem. V, 244.

oxydirt, während es durch Zink [1]) und Wasser oder durch Zinkamalgam [2]) und verdünnte Schwefelsäure, oder durch Kupfer [3]) und verdünnte Schwefelsäure bei Gegenwart von O_2 nicht oxydirt wird. In allen 4 Fällen entsteht Wasserstoffhpyeroxyd, welches jedoch nur im ersten Falle, wo Palladium zugegen ist, oxydirend wirkt. Und wie verhält sich Hoppe-Seyler diesen und zahlreichen andern Versuchen [4]) gegenüber? Er sagt [5]): »Da man die chemischen Verhältnisse dieser Uebertragung nicht kennt, heisst dies so viel, als die Sache selbst in ein tiefes Dunkel versinken zu lassen«. Für ihn sind also Thatsachen, so lange sie nicht erklärt sind, nicht vorhanden, und indem ich feststelle, dass er auch hier sachliche Einwendungen gegen meine Versuche nicht zu erheben weiss, halte ich auch die Streitfrage betreffs des Palladiumwasserstoffs für erledigt. Die Oxydationswirkungen dieses Körpers können nicht dem nascirenden Wasserstoff zugeschrieben werden, da das Palladium mitwirkt.

Auch in Bezug auf die dritte wesentliche Streitfrage, in welcher Weise das von Schoenbein in zahlreichen Autoxydationsprocessen aufgefundene Wasserstoffhyperoxyd entsteht, giebt Hoppe-Seyler jetzt eine bestimmte Erklärung nicht ab. Seine Ansicht [6]) hatte er in zwei Sätzen ausgesprochen. Satz I lautet: »Sowie das freiwerdende Wasserstoffatom, wird auch das (durch dasselbe freigemachte) Sauerstoffatom nicht frei bleiben können, sondern wenn es keine anderen oxydablen Stoffe vorfindet entweder Wasserstoffhyperoxyd oder O_3 mit Wasser oder indifferenten Sauerstoff bilden.«

Satz II lautet: »Das von Schoenbein entdeckte Auftreten von Wasserstoffhyperoxyd beim Schütteln von Zink- oder Eisenpulver mit Luft und Wasser kann gleichfalls kaum anders erklärt werden, als durch seine Reduction des indifferenten Sauerstoffs«. Diese beiden Sätze (ein Experiment dazu hat er nicht gemacht) sind die einzigen Leistungen Hoppe-Seyler's in diesem Gebiete [7]). Beide Sätze sind falsch, weil reducirende Körper nicht oxydirend wirken, und weil

---

[1]) Traube, diese Berichte XVI, 128.
[2]) Diese Berichte XXII, 1504.
[3]) Diese Berichte XVIII, 1889.
[4]) Diese Berichte XXII, 1503—1506.
[5]) Diese Berichte XXII, 2218.
[6]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiol. Chem. II, 24 und 25.
[7]) Hoppe-Seyler hielt überhaupt das Vorkommen von Wasserstoffhyperoxyd in den Autoxydationsprocessen für ganz nebensächlich. (Diese Berichte XVI, 118.)

Wasserstoffhyperoxyd, das durch Sauerstoffatome sofort zerstört wird, nicht durch deren Einwirkung entstehen kann.

Meine aus Versuchen gezogenen Schlussfolgerungen lauten [1]): »Durch reducirende Körper werden bei ihrer Autoxydation nicht die Moleküle des Sauerstoffs, sondern des Wassers zerlegt und Wasserstoffhyperoxyd entsteht, indem sich Wasserstoff aus dem zerlegten Wasser dem Sauerstoffmolekül zuaddirt. Sämmtlicher Sauerstoff geht in Wasserstoffhyperoxyd über, das in einem zweiten Process durch den reducirenden Körper fast gänzlich wieder zerstört wird. Wasserstoffhyperoxyd ist kein Neben- sondern ein nothwendiges Zwischenproduct«, das, entgegen dem Satz I Hoppe-Seyler's, auch bei Gegenwart oxydabler Körper auftritt.

Hoppe-Seyler hat schon vor Jahren dieser Erklärung im wesentlichen zugestimmt [2]) mit den Worten: »Traube hat darin wohl recht, dass Wasserstoffhyperoxyd bei der Einwirkung von Wasserstoff in stat. nasc. auf den Sauerstoff der Luft zuerst gebildet wird«, so dass auch die Streitfrage über die Entstehung des Wasserstoffhyperoxyds als erledigt anzusehen ist [3]).

Hoppe-Seyler behauptet [4]), er habe (s. seinen Satz II) die Entstehung von Wasserstoffhyperoxyd durch Reduction des indifferenten Sauerstoffs bereits vor mir ausgesprochen. Ich habe schon früher entgegnet [5]), dass er unter Reduction Entziehung von Sauerstoff, ich dagegen Addition von Wasserstoff verstanden habe und füge mit Uebergehung seiner auch hier ausweichenden Antwort [6]) noch folgendes hinzu:

Der Satz II, auf welchen allein er sich berufen kann, ist nicht nur, wie bereits erwiesen, dem Inhalt nach falsch, sondern auch in seiner Fassung. Durch Reduction nämlich, wie sie von Hoppe-Seyler verstanden wird, d. h. durch Entziehung von Sauer-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 1499, 1502.

[2]) Diese Berichte XVI, 1924.

[3]) Im Widerspruch mit dieser Zustimmung sagt Hoppe-Seyler jetzt (diese Berichte XXII, 2216): »die Bildung des Wasserstoffhyperoxyds aus Wasserstoff in stat. nasc. kann man auffassen als $H_2O + -O-$ oder als H—O—O—+—H. Beides kommt auf dasselbe hinaus, ich habe beide Fälle als möglich hingestellt«. Wann und wo, ob vor oder nach Erscheinen meiner Arbeiten, die letztere Gleichung von ihm aufgestellt wurde, giebt er nicht an. Jedenfalls sind beide Gleichungen falsch. Reducirende Körper erzeugen, wie erwiesen, mit O_2 weder —O— noch H—O—O—.

[4]) Diese Berichte XVI, 1924.

[5]) Diese Berichte XXII, 1516.

[6]) Hoppe-Seyler, diese Berichte XXII, 2219.

stoff kann aus O_2 selbstverständlich nur ein Sauerstoffatom entstehen. In der That bezeichnet Hoppe-Seyler das Sauerstoffatom wiederholt[1]) als reducirten Sauerstoff. Wasserstoffhyperoxyd ist bei ihm oxydirtes Wasser. Und man kann doch wahrlich nicht einen Namen gleichzeitig zwei Körpern: Wasserstoffhyperoxyd und Sauerstoff geben. Es entsteht also nach Hoppe-Seyler Wasserstoffhyperoxyd nicht durch »eine Reduction des indifferenten Sauerstoffs« — diesen unzutreffenden Ausdruck hatte er nur der Kürze wegen gebraucht — sondern durch Oxydation von Wasser mittelst reducirten Sauerstoffe. Da nun einerseits reducirende Körper den indifferenten Sauerstoff nicht zu —O— reduciren, andererseits Wasserstoffhyperoxyd nicht durch Oxydation von Wasser entsteht, so kann Hoppe-Seyler höchstens den Anspruch erheben, eine gänzlich falsche Ansicht ausgesprochen zu haben, nicht aber, dass ich mich seiner Ansicht angeschlossen hätte.

In meinen elektrolytischen Versuchen[2]) über den an der Kathode nascirenden Wasserstoff hatte ich nachgewiesen, dass derselbe in der That mit Sauerstoff zunächst quantitativ in Wasserstoffhyperoxyd übergeht, das erst in einem zweiten Process zu Wasser reducirt wird. Wasserstoffhyperoxyd ist also zweifellos ein Zwischenproduct. Diese Beobachtungen erklärt Hoppe-Seyler[3]) lediglich als »nothwendige Folge« seines —. (falschen) Satzes I, dem er selbst[4]) früher keine Bedeutung beigelegt hatte!!

Mit der Bemerkung[5]) »in dem Umstande, dass der elektrolytisch nascirende Sauerstoff kein Wasserstoffhyperoxyd bildet, glaubt Hr. Traube einen Beweis zu finden, dass derselbe nicht ein höheres Oxyd des Wasserstoffs als das Wasser sei. Da jedes neu hinzutretende Sauerstoffatom aus dem Wasserstoffhyperoxyd indifferenten Sauerstoff bilden muss, ebenso wie Permanganat oder andere stark oxydirende Substanz, ist das Fehlen des Wasserstoffhyperoxyds hier nicht wunderbar« widerlegt Hoppe-Seyler seinen eigenen Satz I, indem er nachweist, dass durch Einwirkung von Sauerstoffatomen auf Wasser Wasserstoffhyperoxyd nicht entstehen kann.

---

[1]) Hoppe-Seyler, Zeitschr. für physiol. Chem. II, 22 und 24 und Physiol. Chemie (Lehrbuch) 1881, 127, ».... so bleibt vom Molekül O_2 ein Atom übrig. Der Sauerstoff ist also reducirt«.

[2]) Sitzungsber. d. Berl. Acad. d. Wissensch. (1887), 1041.

[3]) Diese Berichte XXII, 2217.

[4]) Diese Berichte XVI, 118.

[5]) Hoppe-Seyler, diese Berichte XXII, 2217.

Er widerlegt damit aber auch seine Hypothese über Sauerstoff-Activirung überhaupt; denn da, wie er richtig bemerkt, Wasserstoffhyperoxyd »durch jedes neu hinzutretende Sauerstoffatom« zerstört wird, so schliesst die Anwesenheit von Wasserstoffhyperoxyd die Anwesenheit von Sauerstoffatomen aus [1]), und es kann in den Autoxydationsprocessen, wo Wasserstoffhyperoxyd thatsächlich auftritt, eine Abspaltung von Sauerstoffatomen aus O_2 nicht stattfinden [2]). Ich glaube die Discussion mit Hoppe-Seyler über Autoxydationen nunmehr schliessen zu dürfen.

Breslau, im November 1889.

546. K. Bieler und B. Tollens: Ueber das Fucusol.

(Eingegangen am 19. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem uns leider erst eben zugegangenen Hefte der »Comptes rendus« vom 7. October 1889 (Bd. 109, S. 571) findet sich eine Mittheilung von Hrn. Maquenne über das Fucusol, welche uns veranlasst, darauf hinzuweisen, dass wir eine ähnliche seit längerer Zeit vorbereitete [3]) Untersuchung ausführen, und dass wir die im Sommer 1889 erhaltenen Resultate in der Sitzung der Göttinger chemischen Gesellschaft vom 16. Juli mitgetheilt haben, worüber in der Chemiker-Zeitung [4]) vom 20. Juli 1889, also mehr als 2 Monate vor Maquenne's Mittheilung [5]) folgendermassen referirt worden ist:

---

[1]) Traube, diese Berichte XVIII, 1887.

[2]) Auf die Constitution des Wasserstoffhyperoxydes, die Hoppe-Seyler als *neues* Streitobject aufwirft, komme ich, wie bereits (diese Berichte XXII, 1528) erwähnt, in besonderer Mittheilung zurück. Einstweilen nur die Bemerkung, dass ich die mir von ihm zugeschriebene Formel $H-O=O-H$ nirgend aufgestellt habe und von Andern auch richtig verstanden worden bin. Andere nebensächliche, meist ebenfalls nicht zutreffende Bemerkungen Hoppe-Seyler's glaube ich unberücksichtigt lassen zu dürfen.

[3]) Ann. Chem. Pharm. 249, 232.

[4]) Chemiker-Zeitung 13. (1889) No. 58, 956.

[5]) Nach dem Hefte 10 des »Bulletin de la Soc. chim.« vom 20. November hat Maquenne am 26. Juli der Soc. chim. eine vorläufige Mittheilung über »Furfurol« und »Methylfurfurol« gemacht.

»Professor Tollens theilt die ersten Resultate einer in Gemeinschaft mit stud. K. Bieler unternommenen Arbeit über Fucusol mit. Fucusol, welches aus Seetang (Fucus nod. und vesic.) nach Stenhouse's Angaben hergestellt war, liess sich durch fractionirte Destillation in einen bei 160—162° siedenden Antheil von der Zusammensetzung des Furfurols, $C_5H_4O_2$, und einen gegen 180° siedenden Antheil zerlegen, welcher mehr Kohlenstoff enthält und die Zusammensetzung eines Gemenges von wenig Furfurol mit viel eines höheren Homologen besitzt. Es wäre hiernach das Fucusol nicht ein einheitlicher Körper, sondern ein Gemenge von Furfurol und Methyl-Furfurol (welches kürzlich von Hill aus Holz-Furfurol abgeschieden ist). Bieler und Tollens sind mit weiteren Versuchen hierüber und über die Quelle des Methyl-Furfurols beschäftigt«.

Wir haben folglich in ähnlicher Art wie Maquenne gearbeitet, und wir fügen hinzu, dass wir in vielleicht noch genauerer Art als Maquenne bewiesen haben, dass in dem »Fucusol« aus Meeresalgen neben etwas »Methyl-Furfurol« von Hall als Hauptbestandtheil dasselbe Furfurol, welches aus Kleie entsteht, enthalten ist.

Wir haben zu diesem Zwecke, Furfurol aus Kleie und »Fucusol« aus Fucus hergestellt, beide sorgfältig fractionirt und verglichen. So haben wir aus beiden das bei 159.5—160.5° siedende Furfurol, $C_5H_4O_2$, und aus dem »Fucusol« daneben das bei 182—184° (Thermometer von Geissler Nachf. nach Zincke; nicht corr.) siedende Methyl-Furfurol erhalten und durch mehrfache Analysen identificirt.

Ferner haben wir aus dem Kleien-Furfurol und dem Fucus-Furfurol die von Stenhouse beschriebenen Verbindungen, welche Verschiedenheiten bieten sollen, hergestellt und auf das genaueste miteinander verglichen. So die Hydro-Furfuramide, die Furfurine und deren Platindoppelsalze und Nitrate, und ferner die Pyroschleimsäuren, und es ist uns nicht gelungen, die geringste Differenz in den Eigenschaften dieser Stoffe aufzufinden, letztere mochten aus Kleie oder aus Fucus bereitet worden sein. Die Krystallformen, Schmelzpunkte, Reactionen u. s. w. waren absolut dieselben, und folglich müssen sowie das Fucusol auch das Fucusamid, das Fucusin und die β-Pyroschleimsäure als Individuen aus der chemischen Litteratur gestrichen worden, denn die von Stenhouse beschriebenen Differenzen der betreffenden Stoffe sind durch die Beimengung von »Methylfurfurol« in dem Fucusol aus Fucus verursacht worden.

Wir werden a. a. Orte ausführlich über unsere Untersuchung berichten und führen jetzt nur noch an, dass wir Furfurol und »Fucusol« zuerst mit Schwefelsäure, nachher jedoch mit grossem Vortheil mit Salzsäure hergestellt haben, dass wir beschäftigt sind, aus dem Fucus die Muttersubstanzen des Furfurols herzustellen, und dass wir denken,

dass dies Arabinose oder Xylose, d. h. die Pentaglycosen sind, welche in dem Gummiarabicum, den Bierträbern, dem Holzgummi u. s. w. zur Entstehung von Furfurol Veranlassung geben [1]).

Göttingen, den 16. November 1889.

---

547. Felix Klingemann: Ueber die Mengen des bei der Verbrennung organischer stickstoffhaltiger Substanzen mit Kupferoxyd entstehenden Stickoxyds.

(Eingegangen am 22. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Es ist eine länget bekannte Thatsache, dass sich bei der Verbrennung stickstoffhaltiger organischer Substanzen mit Kupferoxyd oft grössere oder kleinere Mengen von Stickoxyd bilden. Dass die Menge des so gebildeten Stickoxyds von der Schnelligkeit abhängig ist, mit der die Verbrennung ausgeführt wird, ist wohl unzweifelhaft, von grösserem Einflusse ist jedoch auf jeden Fall die Art, in der der Stickstoff im Molekül gebunden ist. Genauere Bestimmungen über die Menge des Stickoxyds, die sich bei der Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen bildet, habe ich nicht auffinden können.

Mit Hülfe der Dumas'schen Methode der Stickstoffbestimmung lässt sich dieselbe auch nicht feststellen, da das Stickoxyd ja durch die vorgelegte Kupferspirale zu Stickstoff reducirt wird. In ausgezeichnet genauer Weise wird jedoch der Gehalt an Stickoxyd bei der von Frankland und Armstrong [2]) angegebenen Art der Stickstoffbestimmung ermittelt. Eine grössere Anzahl von im hiesigen Laboratorium nach diesem Verfahren ausgeführten Analysen der verschiedensten Körper lud mich ein, deren Resultate zu vergleichen. Ehe ich jedoch auf die Besprechung meiner Untersuchungen näher eingehe, halte ich es nicht für unnöthig, die trotz ihrer Vortrefflichkeit in Deutschland so wenig bekannte Frankland-Armstrong'sche Methode näher zu beschreiben.

Die Verbrennung geschieht in einem ungefähr ein Fuss langen, engen, an einem Ende zugeschmolzenen Rohr. Die Substanz (ungefähr 0.1 g) mit gepulvertem Kupferoxyd vermischt, liegt nahe am ge-

---

[1]) Stone und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 249, 227. Wheeler und Tollens, Ann. Chem. Pharm. 254, 304.

[2]) Journ. of the Chem. Soc. 21, 109.

schlossenen Ende des Rohres, das im übrigen Theile mit drahtförmigem Kupferoxyde gefüllt ist. Vor der Verbrennung wird das Rohr durch eine Sprengel'sche Quecksilberluftpumpe vollständig luftleer gemacht; nach der Verbrennung wird es wieder sorgfältig ausgepumpt. Die Gummiverbindungen befinden sich in einer mit Wasser gefüllten Glasröhre, die auf und nieder bewegt werden kann; ein Eindringen von Luft durch den Gummischlauch ist also vollständig ausgeschlossen.

Die Pumpe wird während der Verbrennung nie ganz ausser Thätigkeit gesetzt, damit stets ein Druck von aussen vorhanden ist. Das Gas, das über Kalilauge aufgefangen wird, wird im Frankland-Ward'schen [1]) Gasmessapparate gemessen. Derselbe ist bekanntlich so eingerichtet, dass das Gas auf ein bestimmtes Volumen, dessen Inhalt ein für alle Mal genau festgestellt worden ist, gebracht wird, und dass dann der Stand des mit dem Eudiometerrohr verbundenen Barometers abgelesen wird. Dadurch, dass im Barometerrohr Feuchtigkeit enthalten ist, wird eine Correctur für die Tension der Wasserdämpfe unnöthig. Bei der Messung des in der Analyse erhaltenen Gases wird zuerst das Volum des Gemenges von Stickstoff und Stickoxyd bestimmt; durch einen Ueberschuss von reinem Sauerstoff wird das Stickoxyd zu höheren Oxyden des Stickstoffs oxydirt, welches dann sofort durch die Kalilauge absorbirt wird; nachdem nun der überschüssige Sauerstoff durch Pyrogallussäure entfernt ist, wird der zurückbleibende reine Stickstoff gemessen.

Das arithmetische Mittel zwischen dem Volum des Gemenges von Stickstoff und Stickoxyd und dem Volum des reinen Stickstoffs giebt uns das Volum des in der analysirten Substanz enthaltenen Stickstoffs.

Die Methode zeichnet sich durch grosse Genauigkeit und Schnelligkeit der Ausführung aus. Die Abweichung der gefundenen Werthe von der Theorie ist selten grösser wie $^1/_{10}$ pCt. Die Dauer der vollständigen Stickstoffbestimmung beträgt weniger wie zwei Stunden mit einem doppelten Hofmann'schen Ofen und einer doppeltwirkenden Luftpumpe gelingt es leicht, acht Bestimmungen an einem Arbeitstage von acht Stunden zu machen.

Die in Untersuchung gezogenen Körperklassen waren:

1. Derivate primärer Hydrazine,
2. Derivate secundärer Hydrazine,
3. Hydrazosäuren,
4. Nitrokörper,
5. Azine,
6. Glyoxaline.

---

[1]) Journ. of the Chem. Soc. 6, 197.

Es stellte sich nun bei diesen Untersuchungen heraus, dass die sehr verbreitete Ansicht, die Menge des Stickoxyds sei abhängig von dem Stickstoffgehalte der zu analysirenden Verbindungen, irrthümlich ist. So geben die verschiedenen Hydrazinderivate trotz ihres hohen Stickstoffgehaltes wenig oder gar kein Stickoxyd (gewöhnlich zwischen 0 und 1 pCt.) [1]); die Azine dagegen sowohl wie die Glyoxaline geben auch bei weit geringerem Stickstoffgehalt doch stets sehr bedeutende Mengen von Stickoxyd (gewöhnlich zwischen 5 und 10 pCt.). Dies Verhalten ist um so auffallender, als die Azine und die Glyoxaline keinen Sauerstoff enthalten; der zur Bildung des Stickoxyds nöthige Sauerstoff muss daher, da ja die Verbrennung im Vacuum geschieht, durch den nascirenden Stickstoff dem Kupferoxyd entnommen sein [2]). Die von mir in Untersuchung gezogenen Nitrokörper gaben sehr wechselnde Resultate; bei der Verbrennung von Mononitroverbindungen erhielt ich Zahlen, die zwischen 0 und 5 pCt. schwankten; bei der Verbrennung der drei Nitrogruppen enthaltenden Pikrinsäure erhielt ich 6 pCt. Stickoxyd. Trotz des grossen Sauerstoffgehaltes dieser

---

[1]) Von den Phenylhydrazinderivaten sagt E. Fischer (Ann. Chem. Pharm. 190, 81): »Bezüglich der Analysen sei bemerkt, dass alle Verbindungen wegen des hohen Stickstoffgehaltes und der leichten Zersetzlichkeit mancher Producte im Bayonettrohr ausgeführt wurden.«

[2]) Est ist selbstverständlich, dass die Azine und ähnliche Körper unter anderen Umständen nur wenig oder gar kein Stickoxyd zu liefern brauchen. Bei den hier beschriebenen Verbrennungen werden die ersten Antheile der Substanz noch im fast absoluten Vacuum verbrannt; das sich bildende Stickoxyd wird daher mit grosser Geschwindigkeit entfernt und entzieht sich somit der Reduction durch das zu Kupfer reducirte Kupferoxyd. Erst wenn dadurch, dass die Verbrennungsgase das Vacuum zerstört haben, die Verbrennung unter einem dem gewöhnlichen nahestehenden Drucke vor sich geht, kann das metallische Kupfer auf das nun langsamer davonstreichende Gas seine volle reducirende Wirkung ausüben.

Bei der gewöhnlichen Verbrennungsanalyse dagegen wird das Gas von vornherein so langsam über das Kupferoxyd getrieben, dass, sobald metallisches Kupfer vorhanden ist, dies das Stickoxyd entweder ganz oder theilweise reducirt. Die bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung so häufig angewandte Kupferspirale ist vollkommen überflüssig, wenn die Verbrennung im offenen Rohr im langsamen Luftstrom geschieht. Das sofort beim Anfange der Verbrennung auftretende metallische Kupfer absorbirt den Sauerstoff der Luft so vollständig, dass selbst die grössten Mengen von Stickoxyd unverändert und unabsorbirt durch die Kalilauge passiren können, da hinter dem reducirten Kupfer kein Sauerstoff mehr ist, der das Stickoxyd in höhere Oxyde des Stickstoffs verwandeln könnte. Die Richtigkeit dieser Ansicht wird dadurch bestätigt, dass bei vielen hunderten im hiesigen Laboratorium ohne Kupferspirale im Luftstrom ausgeführten Analysen stickstoffhaltiger Körper regelmässig für den Kohlenstoff gut stimmende Zahlen erhalten wurden.

Verbindung und trotz der scheinbar für die Stickoxydbildung so günstigen Bindungsart der Stickstoffatome liefert sie doch in der That weniger Stickoxyd wie z. B. das $\alpha\beta$-Naphtazin.

In den nachfolgenden Tabellen gebe ich die Resultate einer Reihe von Stickstoffbestimmungen. In den acht Columnen gebe ich zunächst Name und Formel der analysirten Substanz, dann den Anfangsbuchstaben des Namens des Experimentators (B = Burton, W = Wynne, K — Klingemann); es folgen dann in den nächsten Columnen die angewandte Substanzmenge, das gesammte Volum des erhaltenen Gases in Cubikcentimetern (bei 0° und 760 mm Druck), die Menge des Stickoxyds in Cubikcentimetern und in Procenten, endlich die berechnete und die gefundene Menge des Stickstoffs.

I. Derivate primärer Hydrazine.

Name und Formel	Experimentator	Substanzmenge g	Gesammt-Volumen ccm	Stickoxyd in ccm	Stickoxyd in pCt.	Stickstoff (berechn.)	Stickstoff (gefund.)
Phenylhydrazonbrenztraubensäure, $C_9H_{10}N_2O_2$	K	0.1101	13.74	0.01	0.07	15.73	15.67
Phenylhydrazonbrenztraubensäureäthyläther, $C_{11}H_{14}N_2O_2$.	K	0.1116	12.28	0	0	13.59	13.81
» » . .	K	0.1123	12.25	0	0	»	13.70
p-Tolylhydrazonbrenztraubensäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2$	K	0.1012	11.87	0	0	14.58	14.74
» »	K	0.1094	12.66	0	0	»	14.54
o-Tolylhydrazonbrenztraubensäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2$	K	0.0988	11.60	0.13	0.12	»	14.66
» »	K	0.1039	12.14	0	0	»	14.67
p-Tolylhydrazonbrenztraubensäureäthyläther, $C_{12}H_{16}N_2O_2$.	K	0.1086	11.29	0.02	0.17	12.73	13.05
Phenylhydrazonpropionylameisensäure, $C_{10}H_{12}N_2O_2$ . . .	K	0.0927	10.84	0.06	0.55	14.58	14.65
Diacetylosazon, $C_{16}H_{18}N_4$	K	0.1074	17.95	0.17	0.94	21.05	20.90
» »	K	0.1047	17.43	0.21	1.20	»	20.78

Name und Formel	Experimentator	Substanzmenge g	Gesammt-Volumen ccm	Stickoxyd in ccm	Stickoxyd in pCt.	Stickstoff (berechn.)	Stickstoff (gefund.)
Diacetyl-*p*-tolylhydrazon, $C_{11}H_{14}N_2O$	K	0.1245	14.78	0.05	0.33	14.73	14.88
Diacetyl-*p*-tolylosazon, $C_{18}H_{22}N_4$	K	0.0938	14.44	0.17	1.17	19.05	19.22
» »	K	0.1101	16.76	0.16	0.95	»	19.04
Diacetyl-*o*-tolylosazon, $C_{18}H_{22}N_4$	K	0.0827	12.62	0.12	0.95	»	19.07
» »	K	0.0754	11.39	0.06	0.52	»	18.92
Acetylpropionylosazon, $C_{17}H_{20}N_4$	K	0.1012	15.78	0.12	0.76	20.00	19.51
Osazonacetylglyoxylsäure, $C_{18}H_{16}N_4O_2$	K	0.1048	16.10	0.49	3.04	18.92	19.00
II. Derivate secundärer Hydrazine.							
Brenztraubenphenylmethylaldehydrazon, $C_{10}H_{12}N_2O$ . . .	K	0.1088	13.96	0	0	15.91	16.11
» » . . .	K	0.1085	13.78	0	0	»	15.76
Acetylbrenztraubenaldehydrazon, $C_{11}H_{12}N_2O_2$	K	0.1019	11.36	0.11	0.96	13.73	13.93
Phenylhydrazonacetylbrenztraubenaldehydrazon, $C_{17}H_{18}N_4O$	K	0.1013	15.44	0.15	0.97	19.04	19.05
III. Hydrazosäuren.							
Benzolhydrazopropionsäure, $C_9H_{12}N_2O_2$	K	0.1018	12.58	0.05	0.39	15.55	15.49
» »	K	0.0978	12.20	0.14	1.14	»	15.58
o-Tolylhydrazopropionsäure, $C_{10}H_{14}N_2O_2$	K	0.0998	11.43	0	0	14.43	14.39
Benzolhydrazobuttersäure, $C_{10}H_{14}N_2O_2$	K	0.0970	11.25	0.11	0.97	»	14.51

IV. Nitroverbindungen.

Nitrodibenzoylstyrol, $C_{22}H_{15}NO_4$	K	0.1408	4.29	0.08	1.85	3.92	3.79
» »	K	0.1710	5.48	0	0	»	4.02
» »	K	0.1701	5.37	0.28	5.21	»	3.86
Nitromethyltriphenylpyrrolon, $C_{23}H_{18}N_2O_3$	K	0.1427	8.69	0.10	1.15	7.56	7.60
Pikrinsäure	K	0.0992	14.86	0.90	6.05	18.34	18.25

V. Azine.

$C_{20}H_{12}N_2$	B	0.0751	6.42	0.66	10.28	10.00	10.18
$C_{28}H_{20}N_2$	B	0.2220	13.23	0.62	4.68	7.29	7.31
$C_{28}H_{16}N_2$	B	0.1370	8.57	0.72	8.40	7.37	7.53

VI. Glyoxaline.

Diphenylglyoxalin, $C_{15}H_{12}N_2$	B	0 0883	9.17	0.45	4.90	12.72	12.72
Methyldiphenylglyoxalin, $C_{16}H_{14}N_2$	W	0.1076	10.59	0.71	6.70	11.97	11.95
Isobutyldiphenylglyoxalin, $C_{19}H_{22}N_2$	W	0.1130	9.54	0.79	8.28	10.14	10.16

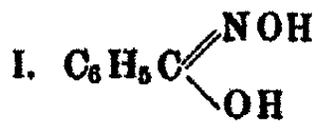
London, den 19. November 1889. Normal School of Science, South Kensington.

548. G. Minunni: Zur Constitution der Benzhydroxamsäure.

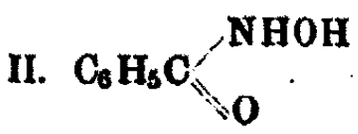
(Eingegangen am 27. November.)

Die Frage nach der Constitution der Benzhydroxamsäure und der zahlreichen Verbindungen der Benzhydroxamsäuregruppe kann trotz der schönen Untersuchungen von Lossen und von Tiemann und Krüger noch nicht als definitiv gelöst betrachtet werden.

Speciell für die Benzhydroxamsäure sind bekanntlich zwei Constitutionsformeln aufgestellt worden; die Lossen'sche Formel entspricht dem Schema:



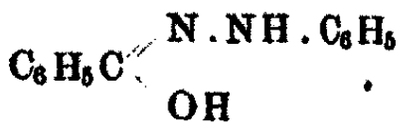
während die Säure nach Tiemann und Krüger eine der Formel:



entsprechende Constitution besitzen würde.

Ueber diesen Gegenstand habe ich vor kurzer Zeit eine Notiz in der »Gazzetta Chimica Italiana« veröffentlicht, und da diese Zeitschrift der Mehrzahl der deutschen Fachgenossen nicht zugänglich ist, so erlaube ich mir auch der Gesellschaft einen Auszug davon mitzutheilen.

Der von mir gegebene Beweis für die Constitution der Benzhydroxamsäure gründet sich auf das Verhalten derselben gegen Phenylhydrazin. Ist die Lossen'sche Formel richtig, enthält also die Säure die Oximidogruppe, so muss sie sich durch Einwirkung von Phenylhydrazin nach der Just'schen Reaction in ein Hydrazon:



verwandeln lassen, während die Reaction in ganz anderem Sinne verlaufen muss, wenn der Säure die von Tiemann und Krüger angegebene Constitution zukommt.

Die diesbezüglichen Versuche, die ich bis jetzt angestellt habe, haben nun folgendes Resultat ergeben:

Wenn man Benzyhydroxamsäure und Phenylhydrazin im Verhältniss ihrer Moleculargewichte in einem Oelbade erhitzt, so tritt gegen 90° eine von langsamer Gasentwicklung begleitete Reaction ein; zwischen 130—140° fängt dann die ganz flüssig gewordene Masse

heftig zu sieden an und entwickelt reichliche Dämpfe, die nach Ammoniak riechen. Nach kurzem Erhitzen auf 140° lässt man erkalten, wobei der Inhalt des Kolbens zu einer krystallinischen röthlichen Masse erstarrt, die nach wiederholtem Auswaschen mit Aether und Krystallisation aus alkoholhaltigem Wasser in Form weisser Nadeln vom Schmelzpunkte 165—166° erhalten wird.

Elementaranalyse:

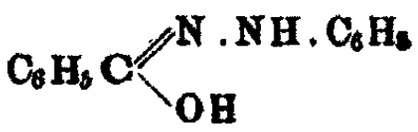
I. 0.1128 g Substanz gaben 0.3062 g Kohlensäure und 0.0579 g Wasser.

II. 0.1804 g Substanz lieferten 22.1 ccm Stickstoff bei 26° und 761 mm.

Darnach hat der Körper folgende procentische Zusammensetzung:

	I.	II.	
C	73.94	—	pCt.
H	5.70	—	»
N	—	13.61	»

Diese Zahlen führen nun zur Formel:



welche verlangt:

C	73.58 pCt.
H	5.66 »
N	13.21 »

Die weitere Untersuchung dieses Hydrazons ist im Gang; und in erster Linie gedenke ich zu versuchen, dasselbe in einen Amidokörper von der Formel:

zu verwandeln und ferner zu sehen, ob sich dieselbe Verbindung auch aus Benzenylamidoxim, $C_6H_5CNOHNH_2$, und Phenylhydrazin gewinnen lässt.

Palermo. Chemisches Institut der Universität.

549. E. Rimbach: Zur Correction der Thermometerablesungen für den herausragenden Faden.

(Eingegangen am 27. November.)

Ueber die Berechnungsart der bei Temperaturmessungen häufig vorzunehmenden Correction für die durch die Abkühlung veranlasste Depression des aus dem Wärmebade hervorragenden Quecksilberfadens herrscht eine ziemliche Unsicherheit.

An der ursprünglichen Kopp'schen[1]) Formel, die unter Heranziehung der Fadentemperatur die hinzuzufügende Grösse berechnet als

$$\text{corr.} = \alpha n(t - t^1)$$

sind im Laufe der Zeit insofern Abänderungen vorgenommen worden, als Holtzmann[2]) und Thorpe[3]) behufs Verringerung des durch die zu niedrige Bestimmung der Fadentemperatur entstehenden Fehlers an Stelle des wirklichen Werthes von $\alpha = 0.000154$ die Factoren 0.000135 beziehungsweise 0.000143 in Vorschlag gebracht haben, ersterer gestützt auf einige eigene, letzterer auf s. Z. von Landolt ausgeführte Versuche. Mousson und Wüllner ersetzen aus gleichem Grunde die Fadentemperatur durch die mit grösserer Sicherheit festzustellende Temperatur der umgebenden Luft (t^0) und gelangen auf Grund der Gesetze der Wärmeleitung in Stäben zu den Formeln[4]):

$$\text{corr.} = (t - t^0)(\alpha n - E) \text{ (Mousson)},$$

$$\text{corr.} = (t - t^0)\left(\alpha n - \frac{\alpha}{\lambda \,.\, 0.6755\sqrt{\frac{p}{q}}}\right) \text{(Wüllner)}.$$

In der Mousson'schen Formel, die die Correction nur für ein einzelnes Thermometer liefert, bedeutet E eine jedem Instrumente eigenthümliche Constante, die sich berechnet aus der Differenz der Ablesungen des in ein Wärmebad abwechselnd vollständig eingetauchten und hervorgezogenen Thermometers, in der Wüllner'schen Formel,

---

[1]) Kopp, Ann. Chem. Pharm. 94, S. 262 (α scheinbarer Ausdehnungscoëfficient des Quecksilbers im Glase, n Zahl der herausragenden Fadengrade, t Temperatur des Hauptthermometers, t^1 Fadentemperatur am Hülfsinstrument).

[2]) Handwörterbuch der Chemie VII, 368.

[3]) Journ. of the Chem. Soc. 37, 160.

[4]) Mousson, Pogg. Ann. 138, 311; Wüllner, Experiment. Phys. III, S. 379. Die von Wüllner ursprünglich gegebene Formel ist in Obigem einer einfachen Umformung unterzogen, um ihre Analogie mit der Mousson'schen besser hervortreten zu lassen. (λ Länge des einzelnen Thermometergrades in Millimetern, p Umfang, q Querschnitt der Quecksilbersäule.)

die zu allgemeinerer Anwendung dienen soll, ist diese Mousson'sche Constante aufgelöst in der directen Messung zugängliche Factoren und den durch specielle Versuche gefundenen numerischen Werth 0,6755 von der Bedeutung $\sqrt{\frac{h}{k}}$. (h und k die Coëfficienten der äusseren und inneren Leitungsfähigkeit des Quecksilbers im Glase.) Bei dieser Formel ist die Constanz des letzteren Werthes von vornherein nicht zweifellos, ebenso die Bestimmung des Factors $\sqrt{\frac{p}{q}}$ bei dem mehr oder weniger flachen Lumen der neueren Thermometercapillaren mit Sicherheit kaum durchführbar. Im Hinblicke auf diese Sachlage erschien eine erneute experimentelle Prüfung der Frage wünschenswerth; die durch die Einführung des Jenaer Glases erzielte grössere Einheitlichkeit der Thermometersubstanz liess die Aussicht begründet erscheinen, auf rein empirischem Wege zu zuverlässigen Correctionswerthen von allgemeinerer Gültigkeit zu gelangen. Ich habe diese Arbeit unternommen, beschränke mich aber, indem ich Versuchsreihen und Berechnungen an anderem Orte gebe, an dieser Stelle auf eine gedrängte Uebersicht des Verfahrens und der erzielten Resultate.

Verwendet wurden 13 Thermometer aus Jenaer Glas, theils Stab-, theils Einschlussthermometer, 10 sogenannte chemische bis zu 360° in ganze Grade, 3 sogenannte Normalthermometer, bis zu 100° in $^1/_{10}$ Grade getheilt; die Gradlänge betrug 1—1.6, beziehungsweise 4 mm. Vor den Versuchen wurden sämmtliche Instrumente nach dem Verfahren von Neumann-Thiesen[1]) durchcalibrirt und ihre Fixpunkte und Eispunktsdepressionen für verschiedene Temperaturen bestimmt; eine Vergleichung der Thermometer unter Anbringung der auch bei allen späteren Ablesungen in Anwendung gezogenen Correctionen für den Caliberfehler, Nullpunkt und Gradwerth ergab alsdann bis zu Temperaturen von 230° den mittleren Fehler der einzelnen Messung zu $\pm$ 0.10°. Alle Ablesungen wurden vorgenommen mittelst Fernrohres, das durch Einstellen des Fadenkreuzes eine Schätzung von $^1/_{20}$ beziehungsweise $^1/_{50}$° ermöglichte.

Der Versuchsgang war folgender. Die Thermometer führte man in passenden Intervallen (von 20 zu 20 Fadengraden) in die Dämpfe constant siedender Flüssigkeiten ein bis zum vollständigen Verweilen des Quecksilberfadens im Wärmebade; die letzte Ablesung ergab die wirkliche Temperatur, aus der Differenz zwischen dieser und den vorherigen Ablesungen war dann die Correction zu berechnen. Als Siedeflüssigkeiten dienten neben Wasser Xylol (140°), Anilin (180°), Thymol (230°); durch geeignete Vorkehrungen gelang es, die Tempe-

[1]) M. Thiesen, Carl's Rep. f. Exp. Phys. 15, 285.

ratur in den Siedegefässen während der ganzen mehrstündigen Dauer einer Versuchsreihe bis auf 0.10° constant zu erhalten.

Neben den Angaben des Haupt- und Luftthermometers wurde stets auch die Fadentemperatur am Hülfsinstrument bestimmt.

Aus den zahlreichen Versuchsreihen ergab sich für die höher gehenden Thermometer, dass Stabthermometer, wohl in Folge der durch den massiven Stab leichter vor sich gehenden Wärmeableitung, im allgemeinen grössere Depressionen zeigten als Einschlussthermometer, und dass diese Depressionen innerhalb der beiden Klassen von Instrumenten bis zu einer Temperatur von 180° mit den Dimensionen, also der Gradlänge der Thermometer stiegen. Bei höherer Temperatur als 180° verschwand der Einfluss der Gradlänge. Es konnten also nur Instrumente von annähernd gleichen Dimensionen mit einander verglichen werden und man wählte hierzu von Einschlussthermometern eine Gruppe von ca. 1 mm, von Stabthermometern eine solche von 1—1.5 mm Gradlänge. Die mit diesen Instrumenten erhaltenen Zahlen wurden in der Weise zur Berechnung der Correctionen benutzt, dass man das Verhältniss zwischen der jeweiligen Depression und der Differenz zwischen abgelesener Temperatur und Temperatur der äusseren Luft für die verschiedenen n ermittelte und dann Interpolationsformeln aufstellte, die den Gang der für diese Quotienten gefundenen Mittelzahlen für jede Temperaturstufe ausdrückten. Graphisch aufgetragen, mit den entsprechenden n als Abscissen, lieferten die Quotienten aufwärts gerichtete ziemlich flache parabolische Curven von für jede Temperaturstufe anderer Krümmung; dieselben waren durch dreiconstantige Formeln der gewöhnlichen Form genügend genau ausdrückbar. Mittelst dieser Formeln und Zuhülfenahme der graphischen Interpolation für die Zwischenstufen wurden endlich, der bequemeren Handhabung halber, zwei Tabellen ausgearbeitet, welche die Correction ohne Weiteres entnehmen lassen. Dieselben finden sich angehängt und geben, wie die Rechnung zeigte, die wirkliche Temperatur mit Fehlern wieder, die selbst in höheren Temperaturen nur in einzelnen extremen Fällen 0.10—0.15° übersteigen.

In gleicher Weise, wie für die höher gehenden Instrumente stellte man für die bis 100° gehenden sogenannten Normalthermometer mit einer Gradlänge von ca. 4 mm Versuchsreihen an unter Benutzung von Wasser und Chloroform als Siedeflüssigkeiten. Bei diesen Instrumenten war ein Unterschied der Depressionen zwischen Stab- und Einschlussthermometern nicht bemerkbar. Die Resultate dieser Reihen, in angeführter Weise berechnet und verwerthet, finden sich in Tabelle III, deren Abweichung von der wirklichen Temperatur durchschnittlich ± 0.02 ausmacht.

Tabelle I.

Correctionen für den herausragenden Faden,
bei Einschlussthermometern aus Jenaer Glas (0—360), ca. 1 mm Gradlänge.

t abgelesene Temperatur.
t^0 Temperatur der umgebenden Luft.
n Anzahl der herausragenden Fadengrade.

$t-t^0 =$	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	$= t-t^0$
n = 10	0.01	0.01	0.01	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.09	0.10	0.11	0.11	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.18	0.19	0.19	0.20	0.21	0.21	0.21	10 = n
20	0.08	0.10	0.12	0.12	0.14	0.16	0.19	0.21	0.23	0.24	0.25	0.26	0.27	0.27	0.28	0.28	0.29	0.30	0.32	0.34	0.36	0.38	0.40	0.42	0.45	0.47	0.49	0.50	0.52	0.53	0.54	20
30	0.25	0.27	0.28	0.30	0.32	0.34	0.36	0.37	0.39	0.41	0.42	0.44	0.45	0.46	0.48	0.49	0.50	0.52	0.54	0.57	0.60	0.63	0.66	0.70	0.73	0.76	0.78	0.80	0.82	0.84	0.87	30
40	0.30	0.32	0.35	0.38	0.41	0.44	0.48	0.51	0.54	0.57	0.60	0.62	0.63	0.65	0.67	0.69	0.71	0.74	0.77	0.80	0.84	0.87	0.92	0.96	1.00	1.04	1.08	1.11	1.14	1.17	1.20	40
50	0.41	0.43	0.46	0.49	0.52	0.55	0.59	0.64	0.70	0.75	0.79	0.82	0.84	0.86	0.89	0.91	0.93	0.96	0.98	1.01	1.05	1.10	1.16	1.22	1.28	1.33	1.38	1.42	1.45	1.49	1.53	50
60	0.52	0.56	0.60	0.64	0.68	0.73	0.79	0.84	0.89	0.94	0.99	1.03	1.07	1.09	1.11	1.13	1.15	1.18	1.23	1.28	1.33	1.40	1.46	1.52	1.58	1.64	1.70	1.74	1.78	1.82	1.87	60
70	0.63	0.68	0.74	0.79	0.85	0.92	0.98	1.05	1.11	1.15	1.20	1.25	1.28	1.30	1.32	1.35	1.38	1.41	1.45	1.50	1.56	1.63	1.70	1.77	1.84	1.92	1.99	2.06	2.11	2.17	2.21	70
80	0.75	0.81	0.87	0.93	1.01	1.08	1.15	1.22	1.28	1.33	1.38	1.43	1.47	1.50	1.53	1.57	1.61	1.65	1.70	1.76	1.83	1.91	1.98	2.06	2.14	2.22	2.29	2.36	2.42	2.48	2.54	80
90	0.87	0.93	0.99	1.06	1.13	1.20	1.28	1.36	1.45	1.53	1.62	1.70	1.75	1.79	1.82	1.84	1.86	1.89	1.94	2.00	2.08	2.16	2 25	2.34	2.43	2.52	2.60	2.68	2.75	2.82	2.89	90
100	0.98	1.05	1.12	1.20	1.29	1.38	1.47	1.56	1.65	1.73	1.82	1.90	1.96	2.00	2.03	2.05	2.08	2.13	2.20	2.28	2.37	2.46	2.55	2.64	2.73	2.83	2.92	3.00	3.09	3.17	3.24	100
110							1.70	1.80	1.90	1.97	2.05	2.14	2.19	2.24	2.29	2.32	2.34	2.38	2.43	2.50	2.58	2.67	2.77	2.87	3.00	3.13	3.25	3.36	3·44	3.52	3.60	110
120							1.88	2.00	2.10	2.19	2.28	2.36	2.42	2.46	2.49	2.52	2.55	2.60	2.68	2.78	2.89	3.01	3.13	3.25	3.37	3.49	3.59	3.69	3.78	3.87	3.96	120
130								2.20	2.30	2.40	2.52	2.61	2.67	2.72	2.75	2.78	2.81	2.86	2.95	3.05	3.17	3.30	3.44	3.58	3.70	3.81	3.92	4.02	4.12	4.23	4.33	130
140									2.54	2.65	2.75	2.85	2.90	2.94	2.97	3.00	3.05	3.12	3.22	3.35	3.49	3.62	3.75	3.88	4.01	4.12	4.24	4.36	4.48	4.58	4.69	140
150															3.17	3.24	3.32	3.43	3.55	3.67	3.80	3.94	4.07	4.20	4.33	4.46	4.58	4.71	4.83	4.95	5.06	150
160															3.35	3.44	3.56	3.68	3.80	3.93	4.06	4.20	4.35	4.50	4.64	4.78	4.92	5.06	5.20	5.33	5.45	160
170																	3.83	3.96	4.08	4.21	4.36	4.51	4.66	4.81	4.96	5.11	5.26	5.40	5.54	5.68	5.82	170
180																	4.10	4.23	4.37	4.51	4.67	4.83	4.99	5.15	5.31	5.47	5.63	5.78	5.92	6.07	6.22	180
190																						5.19	5.35	5.51	5.67	5.83	5.99	6.15	6.31	6.46	6.61	190
200																							5.68	5.85	6.01	6.18	6.34	6.50	6.66	6.82	6.98	200
210																								6.22	6.35	6.54	6.70	6.87	7.04	7.21	7.37	210
220																									6.65	6.85	7.05	7.24	7.44	7.62	7.82	220

Tabelle II.

Correctionen für den herausragenden Faden bei Stabthermometern aus Jenaer Glas (0—360°), 1—1.6 mm Gradlänge.

t-t°=	70	75	80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135	140	145	150	155	160	165	170	175	180	185	190	195	200	205	210	215	220	=t-t°
n = 10	0.02	0.03	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.11	0.11	0.13	0.15	0.17	0.18	0.20	0.21	0.21	0.22	0.23	0.25	0.27	0.28	0.30	0.32	0.33	0.35	0.36	0.37	0.38	10 = n
20	0.13	0.14	0.15	0.16	0.18	0.20	0.22	0.24	0.26	0.28	0.29	0.30	0.32	0.35	0.38	0.40	0.43	0.45	0.46	0.48	0.49	0.51	0.53	0.55	0.57	0.59	0.61	0.62	0.64	0.65	0.67	20
30	0.24	0.26	0.28	0.30	0.33	0.36	0.39	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50	0.53	0.56	0.59	0.62	0.65	0.68	0.70	0.72	0.74	0.76	0.78	0.81	0.83	0.85	0.88	0.90	0.93	0.95	0.97	30
40	0.35	0.38	0.41	0.44	0.48	0.52	0.56	0.59	0.62	0.65	0.68	0.71	0.74	0.78	0.82	0.85	0.88	0.91	0.94	0.97	0.99	1.02	1.04	1.07	1.10	1.13	1.16	1.19	1.22	1.25	1.28	40
50	0.47	0.50	0.53	0.57	0.62	0.67	0.72	0.77	0.81	0.85	0.88	0.92	0.95	0.99	1.03	1.07	1.10	1.14	1.17	1.21	1.24	1.28	1.31	1.34	1.37	1.41	1.44	1.48	1.52	1.55	1.59	50
60	0.57	0.62	0.66	0.71	0.77	0.83	0.89	0.95	1.00	1.04	1.09	1.13	1.17	1.21	1.25	1.29	1.34	1.38	1.42	1.46	1.50	1.54	1.58	1.62	1.66	1.70	1.74	1.78	1.82	1.86	1.90	60
70	0.69	0.74	0.79	0.85	0.92	0.99	1.06	1.12	1.19	1.25	1.30	1.35	1.39	1.43	1.47	1.52	1.57	1.62	1.67	1.72	1.76	1.81	1.86	1.90	1.94	1.99	2.04	2.08	2.13	2.18	2.23	70
80	0.80	0.85	0.91	0.97	1.05	1.13	1.21	1.29	1.37	1.45	1.52	1.57	1.62	1.66	1.71	1.76	1.82	1.88	1.94	2.00	2.05	2.10	2.15	2.19	2.24	2.28	2.33	2.38	2.44	2.50	2.55	80
90	0.91	0.97	1.04	1.10	1.19	1.29	1.38	1.47	1.56	1.65	1.73	1.80	1.86	1.91	1.96	2.01	2.07	2.13	2.20	2.26	2.31	2.37	2.42	2.48	2.53	2.59	2.64	2.70	2.76	2.82	2.89	90
100	1.02	1.10	1.18	1.26	1.35	1.45	1.56	1.67	1.79	1.89	1.97	2.04	2.09	2.13	2.18	2.23	2.29	2.37	2.45	2.52	2.58	2.64	2.70	2.76	2.82	2.88	2.94	3.01	3.08	3.15	3.23	100
110							1.78	1.90	2.02	2.11	2.19	2.27	2.33	2.38	2.43	2.48	2.55	2.62	2.70	2.78	2.85	2.92	2.98	3.05	3.12	3.19	3.26	3.33	3.41	3.49	3.57	110
120							1.98	2.12	2.23	2.33	2.43	2.52	2.59	2.64	2.69	2.74	2.79	2.86	2.95	3.03	3.11	3.18	3.26	3.34	3.42	3.50	3.58	3.66	3.75	3.83	3.92	120
130								2.33	2.45	2.57	2.68	2.77	2.84	2.89	2.94	2.99	3.04	3.11	3.20	3.30	3.38	3.47	3.56	3.64	3.72	3.80	3.89	3.99	4.09	4.19	4.28	130
140									2.68	2.80	2.92	3.03	3.11	3.17	3.22	3.27	3.31	3.38	3.47	3.57	3.66	3.76	3.86	3.95	4.04	4.13	4.22	4.32	4.43	4.54	4.64	140
150																3.40	3.51	3.63	3.74	3.86	3.96	4.05	4.15	4.25	4.35	4.45	4.56	4.67	4.79	4.90	5.01	150
160																3.62	3.74	3.87	4.00	4.12	4.23	4.34	4.46	4.57	4.68	4.79	4.90	5.02	5.14	5.26	5.39	160
170																	4.01	4.14	4.27	4.40	4.52	4.64	4.76	4.88	5.00	5.12	5.24	5.37	5.51	5.64	5.77	170
180																	4.26	4.40	4.54	4.68	4.81	4.94	5.07	5.20	5.33	5.46	5.59	5.73	5.87	6.01	6.15	180
190																						5.24	5.38	5.52	5.65	5.80	5.95	6.10	6.25	6.40	6.54	190
200																							5.70	5.85	6.00	6.15	6.30	6.47	6.62	6.78	6.94	200
210																								6.18	6.35	6.51	6.68	6.84	7.01	7.18	7.35	210
220																									6.69	6.86	7.04	7.22	7.40	7.57	7.75	220

Tabelle III.

Correctionen für den herausragenden Faden
bei sog. Normalthermometern aus Jenaer Glas (Stab- und Einschluss-)
0—100° in $^1/_{10}{}^0$ getheilt. Gradlänge circa 4 mm.

$t-t^0=$	30	35	40	45	50	55	60	65	70	75	80	85	$=t-t^0$
n = 10	0.04	0.04	0.05	0.05	0.05	0.06	0.06	0.07	0.08	0.09	0.10	0.10	10=n
20	0.12	0.12	0.13	0.14	0.15	0.16	0.17	0.18	0.19	0.20	0.22	0.23	20
30	0.21	0.22	0.23	0.24	0.25	0.25	0.27	0.29	0.31	0.33	0.35	0.37	30
40	0.28	0.29	0.31	0.33	0.35	0.37	0.39	0.41	0.43	0.45	0.48	0.51	40
50	0.36	0.38	0.40	0.42	0.44	0.46	0.48	0.50	0.53	0.57	0.61	0.65	50
60	0.45	0.48	0.51	0.53	0.55	0.57	0.60	0.63	0.66	0.69	0 73	0.78	60
70						0.66	0.69	0.71	0.75	0.81	0.87	0.92	70
80							0.76	0.81	0.87	0.93	1.00	1.06	80
90								0.92	0.99	1.06	1.13	1.20	90
100									1.10	1.18	1.26	1.34	100

Auf Grund des gewonnenen reichlichen Materials wurden endlich noch die oben aufgeführten Correctionsformeln einer Prüfung unterzogen; die Ergebnisse lassen sich in folgende Sätze zusammenfassen.

1. Die Correction nach Kopp, beziehungsweise Holtzmann und Thorpe liefert bei langen Fäden zu niedrige, bei kurzen zu hohe Werthe; besonders macht sich ersterer Fehler geltend bei dem Thorpe'schen und Holtzmann'schen Factor, wo die Differenzen unter Umständen über einen Grad betragen können.

2. Die Mousson'sche Constante ist für die hochgehenden Thermometer keine constante Grösse, ihr Gang für die verschiedenen n stellt vielmehr eine Curve dar, die rasch zu einem Maximum ansteigt, um dann langsamer, bei manchen Temperaturstufen bis unter die Abscissenaxe, hinabzusinken; sie würde also gegebenen Falls nicht durch eine einfache Zahl, sondern durch eine mehrconstantige Gleichung auszudrücken sein. Die Bestimmung der Constante nach Mousson's Vorschlag, durch einmaliges Eintauchen und Hervorziehen des Instrumentes, kann je nach der gewählten Grundtemperatur Fehler bis zu 0.7° hervorrufen.

3. Wie die Mousson'sche ganze Constante, so ist auch der Wüllner'sche Werth für $\sqrt{\frac{h}{k}}$ variabel; auch bei Verwendung dieser Formel müsste also, um genaue Resultate zu erlangen, dieser Veränderlichkeit in entsprechender Weise Rechnung getragen werden.

Berlin. Laboratorium des Hrn. Prof. Landolt.

550. C. Paal und C. Hermann: Ueber Derivate des Allylamins und über das Propargylamin.

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

(Eingegangen am 27. November.)

Im vergangenen Jahre berichtete der Eine[1]) von uns über einige vom Henry'schen Dibrompropylamin[2]) sich ableitende, gebromte Amine der Propyl- und Allylreihe. In dieser Mittheilung wurde gezeigt, dass das Dibrompropylamin durch Behandlung mit alkoholischem Kali in Bromallylamin übergehe, welches, als ungesättigte Verbindung, im Stande ist, zwei Atome Brom zu addiren unter Bildung von Tribrompropylamin, $CH_2Br.CBr_2.CH_2.NH_2$.

Wir hofften nun aus diesem Körper durch weitere Behandlung mit alkoholischem Kali ein Dibromallylamin, $C_3H_3Br_2.NH_2$, zu erhalten. In der That entsteht hierbei eine Verbindung von obiger Zusammensetzung, die aber kein primäres, sondern ein secundäres Amin darstellt, was daraus hervorgeht, dass der Körper die Isonitrilreaction nicht zeigt, dagegen mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefert. Er ist ferner nicht mehr im Stande, Brom zu addiren, besitzt also das Verhalten einer gesättigten Verbindung, was darauf schliessen lässt, dass bei der Umsetzung des Tribrompropylamins mit dem Alkali eine Ringbildung stattgefunden hat. Ob diese aber sich innerhalb je eines Moleküls vollzogen hat, oder ob daran je zwei betheiligt sind, muss vorläufig dahingestellt bleiben. Wir halten letzteren Fall für wahrscheinlicher und denken dabei an die Entstehung eines gebromten Dimethylpiperazins.

In der ersten Mittheilung wurde auch erwähnt, dass es nicht geglückt war, durch Abspaltung von Bromwasserstoff aus dem Bromallylamin, $CH_2:CBr.CH_2.NH_2$, zum Propargylamin, $CH:C.CH_2.NH_2$, zu gelangen. Da bis jetzt Amine der Acetylenreihe mit dreifacher Kohlenstoffbindung unbekannt sind und zu erwarten stand, dass diese Basen sich durch grosse Reactionsfähigkeit auszeichnen würden, so haben wir die Versuche fortgesetzt und ist es uns nunmehr gelungen, sowohl vom Bromallylamin als auch vom Dibrompropylamin ausgehend, das Propargylamin in Form seiner Salze darzustellen. Die freie Base konnten wir bis jetzt nicht isoliren, wir bekamen sie nur in alkoholischer und wässriger Lösung.

Es stellte sich heraus, dass die Darstellung der neuen Base aus den gebromten Aminen nur dann gelingt, wenn die Anwesenheit von Wasser vollkommen ausgeschlossen ist. Es wurde daher als Brom-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 3190.

[2]) Diese Berichte VIII, 399.

wasserstoff entziehendes Agens Natriumalkoholat gewählt. Durch Einwirkung desselben in absolut alkoholischer Lösung auf die bromwasserstoffsauren Salze des Dibrompropylamins und des Bromallylamins entsteht ziemlich glatt die gesuchte Base:

I. $CH_2BrCHBrCH_2 . NH_2 . HBr + 3\,NaOC_2H_5 = 3\,NaBr + 3\,C_2H_5OH + CH{:}C . CH_2 . NH_2$.

II. $CH_2{:}CBr . CH_2 . NH_2 . HBr + 2\,NaOC_2H_5 = 2\,NaBr + 2\,C_2H_5OH + CH{:}C . CH_2 . NH_2$.

Das Propargylamin, das äusserst flüchtig ist, wurde mit dem Alkohol abdestillirt und in Gestalt seiner Salze isolirt.

Analog dem Dibrompropylamin entstehen durch Behandlung der Monoalkyldibrompropylamine, $C_3H_5Br_2NH . R$, mit Natriumalkoholat secundäre Alkylpropargylamine. Wir wählten hierzu das von dem Einen von uns kürzlich dargestellte *i*-Amyldibrompropylamin (loc. cit.):

$$CH_2Br . CHBr . CH_2 . NH . C_5H_{11} . HBr + 3\,NaOC_2H_5 = 3\,NaBr + 3\,C_2H_5OH + CH{:}C . CH_2 . NH . C_5H_{11}.$$

Aus dem Propargylamin selbst liessen sich secundäre Amine darstellen, indem man zu seiner alkoholischen Lösung die betreffenden Alkylhalogene giebt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels und des überschüssigen Halogenalkyls hinterbleiben die Salze der secundären Basen:

$$CH{:}C . CH_2 . NH_2 + CH_3J = CH{:}C . CH_2 . NH . CH_3 . HJ.$$

Diese Basen konnten auch in freiem Zustande als wasserlösliche, sehr flüchtige Flüssigkeiten erhalten werden.

Das Propargylamin und seine Homologen sind unbeständige Körper. Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren werden sie vollständig zersetzt. Mit Silbernitrat in ammoniakalischer Lösung geben sie Silberverbindungen, welche gleich anderen Metallverbindungen der Acetylenreihe beim Erwärmen verpuffen.

Dibrompropylaminbromhydrat, $C_3H_5Br_2 . NH_2 . HBr$ [1]).

Das salzsaure Salz des Propylamins ist schon vor längerer Zeit von Henry (loc. cit.) erhalten worden. Zur Darstellung des Bromhydrats wurden 30 g Allylamin in 150 g Wasser gelöst und unter

---

[1]) In der ersten Mittheilung (loc. cit.) Fussnote S. 3191 erwähnte ich der Rückbildung des Dibrompropylamins in Allylamin durch metallisches Natrium nach der Gleichung:

$$C_3H_5Br_2NH_2 + 2\,Na = C_3H_5NH_2 + 2\,NaBr.$$

In Folge eines Druckfehlers ist diese Notiz unverständlich geworden. In der zweiten Zeile v. u. ist anstatt Natriumhydrat — »Natriumdraht« zu setzen.

P.

Abkühlen mit concentrirter Bromwasserstoffsäure bis zur schwach sauren Reaction versetzt. Hierauf trägt man die berechnete Menge Brom = 84 g (1 Molekül) in kleinen Portionen ein, wobei mit Eiswasser gekühlt wird. Das Brom wird unter starker Erwärmung rasch absorbirt. Schon während des Eintragens von Brom beginnt die Abscheidung des krystallisirten Salzes. Nach beendigter Reaction filtrirt man davon ab. Durch Eindampfen der Mutterlauge werden noch beträchtliche Mengen des Salzes gewonnen. Die Ausbeute ist quantitativ. Die neue Verbindung besitzt ein aussergewöhnliches Krystallisationsvermögen. Aus der heissen, wässrigen Lösung scheidet sie sich bei langsamer Abkühlung in prachtvollen, wasserhellen, gut ausgebildeten Krystallen von rhomboëderartiger Gestalt ab, die je nach der Menge des angewandten Salzes in beliebiger Grösse erhalten werden können. Der Körper ist wenig löslich in heissem Alkohol und kaltem Wasser, sehr leicht dagegen in heissem Wasser und schmilzt bei 164°.

Das Salz ist auffallend beständig gegen mässig concentrirte Schwefelsäure. Als es damit ungefähr ½ Stunde gekocht wurde, krystallirte beim Erkalten das unveränderte Bromhydrat wieder aus.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_7Br_2N \cdot HBr$
Br	81.04	80.54 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_3H_5Br_2NH_2 \cdot HBr)_2 \cdot PtCl_4$,

krystallisirt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer concentrirten, wässrigen Lösung des Bromhydrats in orangerothen Blättchen aus, die sich beim Erhitzen auf 200° schwärzen ohne zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{16}N_2Br_4 \cdot PtCl_4$
Pt	20.88	20.90 pCt.

Golddoppelsalz, $C_3H_5Br_2NH_2 \cdot HBr \cdot AuCl_3$,

scheidet sich aus der mit Goldchlorid versetzten, concentrirten, wässrigen Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes in dunkelrothen, zu Büscheln gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 124° ab, die sich in Wasser ziemlich leicht lösen.

Bromallylamin, $C_3H_4BrNH_2$.

Ueber diese Base war schon in der ersten Mittheilung (loc. cit.) berichtet worden. Die Darstellung ihrer Salze wurde im Laufe der Untersuchung dahin abgeändert, dass wir die mit Wasserdämpfen übergetriebene Base nicht mehr in vorgelegter überschüssiger Säure auffingen, sondern das wässrige Destillat mit der verdünnten Mineralsäure vorsichtig neutralisirten. Man vermeidet dadurch die Bildung von Additionsproducten.

Die Ausbeute an Bromallylamin ist nur dann eine einigermaassen befriedigende, wenn man kleine Mengen Dibrompropylamin auf einmal verarbeitet — (nicht mehr als 20 g). Der Schmelzpunkt des Bromhydrats ist in der ersten Mittheilung unrichtig angegeben worden, er liegt bei 175°.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_6BrN.HBr$
Br	74.07	73.73 pCt.

Tribrompropylaminbromhydrat, $C_3H_4Br_3NH_2.HBr$.

Das Chlorhydrat, das Gold- und Platindoppelsalz dieser Base wurden ebenfalls schon in der ersten Mittheilung kurz beschrieben. Zur Darstellung des Bromhydrats löst man bromwasserstoffsaures Bromallylamin in Wasser und giebt allmählich unter guter Kühlung die berechnete Menge Brom (1 Molekül) hinzu. Die Absorption des Broms verläuft weit weniger energisch wie beim Allylamin. Die Lösung wird hierauf auf dem Wasserbade concentrirt. Beim Erkalten krystallisirt die neue Verbindung in grossen, farblosen Blättern, die Krystallwasser enthalten, an trockener Luft verwittern und bei 210° unter theilweiser Zersetzung schmelzen. Das Salz ist in heissem Alkohol ziemlich leicht löslich. Aus Alkohol-Aether erhält man es in feinen, weissen, wasserfreien Nadeln, die denselben Schmelzpunkt wie die wasserhaltigen Krystalle zeigen.

	Gefunden	Berechnet für $C_3H_6Br_3N.HBr + 1^1/_2H_2O$
Br	79.49	79.26 pCt.
H_2O	7.59	6.83 »
	Gefunden	Ber. für $C_3H_6Br_3N.HBr$
Br	84.81	84.88 pCt.

Base $C_3H_5Br_2N$ oder $(C_3H_5Br_2N)_2$.

Dieselbe entsteht durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Tribrompropylaminbromhydrat:

$$C_3H_4Br_3NH_2.HBr + 2KHO = C_3H_5Br_2N + 2KBr + 2H_2O.$$

Die Reaction verläuft unter Erwärmung und ist nach wenigen Minuten beendet. Die Base wird dann im Wasserdampfstrom abdestillirt und das Destillat mit verdünnter Bromwasserstoffsäure neutralisirt.

Aus der eingeengten Lösung setzt sich das

Bromhydrat, $C_3H_5Br_2N.HBr$,

in gut ausgebildeten, farblosen, harten Krystallen vom Schmelzpunkt 214° ab, die sich leicht in Wasser, schwer in Alkohol lösen.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_5Br_2N.HBr$
Br	81.48	81.08 pCt.

Platindoppelsalz, $(C_3H_5Br_2N . HBr)_2 . PtCl_4$.

Es wurde erhalten durch Zugabe von Platinchlorid zur wässrig-alkoholischen Lösung des Bromhydrats. Nach einigem Stehen scheidet sich das Doppelsalz in goldglänzenden Schüppchen ab, die sich bei 230° schwärzen ohne zu schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}Br_6N_2 . PtCl_4$
Pt	21.42	20.99 pCt.

Das Goldsalz, $C_3H_5Br_2N . HBr . AuCl_3$,

schied sich in kleinen, wohlausgebildeten, spitzen Krystallen von gelber Farbe ab, als eine alkoholische Lösung des bromwasserstoffsauren Salzes mit Goldchlorid und hierauf mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzt wurde.

Die freie Base, aus der wässrigen Lösung ihres Salzes mit Soda gefällt, ist ein gelbliches, leicht zersetzliches Oel von charakteristischem Geruch. Mit salpetriger Säure liefert sie ein öliges Nitrosamin, das sich weder in Wasser noch in verdünnten Mineralsäuren löst. Die Entstehung eines Nitrosamins sowie der negative Ausfall der Carbylaminprobe lassen keinen Zweifel, dass die Base die Imidgruppe enthält.

Setzt man zur wässerigen Lösung des Bromhydrats Brom, so wird es nicht absorbirt. Beim Eindampfen konnte das Salz theilweise unverändert wiedergewonnen werden. Ein anderer Theil des Salzes war durch die oxydirende Wirkung des zugesetzten Broms vollständig zerstört worden.

Das Verhalten gegen Brom beweist, dass die Base keine ungesättigte Verbindung ist. Die Annahme einer ringförmigen Constitution der neuen Base erscheint daher gerechtfertigt. Leider verhinderten die unbefriedigenden Ausbeuten eine eingehendere Untersuchung dieses Körpers.

Propargylamin, $C_3H_3 . NH_2$.

Wir haben diese Base zuerst durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf die Salze des Bromallylamins erhalten.

Die Umsetzung vollzieht sich ziemlich glatt. Da aber grössere Quantitäten Bromallylaminsalz schwer zu beschaffen sind, so versuchten wir aus den leicht zugänglichen Salzen des Dibrompropylamins die neue Base darzustellen, was auch gelang.

Wir verfuhren dabei in folgender Art:

Metallisches Natrium im Ueberschuss (4 Moleküle statt der berechneten drei) wurden in der 10—12fachen Menge absolutem Alkohol, der sich in einem geräumigen Einschmelzrohr befand, aufgelöst.

(Arbeitet man mit grösseren Quantitäten, so empfiehlt sich die Anwendung einer Druckflasche.)

Nachdem alles Natrium aufgelöst ist, kühlt man gut ab und trägt die berechnete Menge des Dibrompropylaminsalzes ein. Es beginnt sogleich unter Erwärmung die Abscheidung von Bromnatrium. Das Rohr muss daher während des Zuschmelzens gekühlt werden. Hierauf erhitzt man es $^5/_4$ Stunden in einem geräumigen Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit hat sich die über dem Bromnatrium stehende Flüssigkeit gelblich gefärbt.

Nach dem Erkalten wird der Röhreninhalt in einen mit absteigendem Kühler versehenen Kolben gebracht und auf dem Wasserbade der grösste Theil des Alkohols in vorgelegte, alkoholische Oxalsäurelösung, die im Ueberschuss vorhanden sein muss, überdestillirt. Sowie die ersten Tropfen Alkohol übergehen, beginnt die Abscheidung des sauren Oxalats der neuen Base in feinen, weissen Nadeln. Wenn sich dieselben nicht mehr vermehren, bricht man die Destillation ab.

Bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Versuchsbedingungen ist das Oxalat vollkommen rein und braucht nicht mehr umkrystallisirt zu werden. Hat man aber zu kurze Zeit erhitzt, so enthält das Salz Brom, von unzersetztem Bromallylamin herrührend; erhitzt man zu lange, so ist das Salz mit Ammonoxalat gemengt, das sich beim Zerfall eines Theils der Base, infolge zu langer Einwirkung, gebildet hat. Von beiden Beimengungen ist das Oxalat durch Umkrystallisiren nur sehr schwer zu trennen.

Auch die Temperatur von 100° darf nicht überschritten werden. Als wir einmal ein Rohr kurze Zeit auf 120° erhitzten, fanden wir im Destillat nur mehr Ammoniak. Das Propargylamin war vollständig zerstört worden.

Alle Versuche, die Base aus ihren Salzen zu isoliren, schlugen bis jetzt fehl. Versetzt man eine concentrirte, wässerige Lösung eines Salzes der Base mit festem Aetzkali oder Kaliumcarbonat, so tritt ein basischer Geruch auf, der etwas dem des Allylamins ähnelt, aber schwächer ist. Eine Flüssigkeit konnte hierbei niemals abgeschieden werden. Da die Base möglicherweise bei Zimmertemperatur gasförmig sein konnte, so wurde folgender Versuch angestellt: Ein an einem Ende zugeschmolzenes weites Glasrohr wurde mit Quecksilber gefüllt und in einer Quecksilberwanne aufgerichtet. Dann liess man eine ganz concentrirte, wässerige Lösung von oxalsaurem Propargylamin im Rohr aufsteigen. Zuletzt wurde ein Stück Aetzkali eingeführt. Kaum war dasselbe im Quecksilber in die Höhe gestiegen, so begann auch die Zersetzung der Salzlösung, was sich durch die Abscheidung von Kaliumoxalat bemerkbar machte, aber auch nicht die Spur eines Gases trat auf. Die Base muss demnach eine Löslichkeit in Wasser

und conc. wässerigem Alkali besitzen, welche diejenige des Ammoniaks und Methylamins um vieles übertrifft.

Die Ausbeute an Propargylaminsalz beträgt wenig mehr als die Hälfte der theoretischen Menge. Im Destillationsrückstand liessen sich durch Fällung mit Quecksilberchlorid und Phosphorwolframsäure nicht unbeträchtliche Mengen einer amorphen, nicht flüchtigen Base nachweisen, die sehr wahrscheinlich aus dem Propargylamin durch einen complicirten Condensationsprocess entstanden ist.

Das saure Oxalat, $C_3H_3.NH_2.C_2H_2O_4$, fällt, wie schon erwähnt in feinen, weissen Nadeln aus, wenn man die in Alkohol gelöste Base mit alkoholischer Oxalsäurelösung zusammenbringt.

Das Salz löst sich leicht in Wasser und krystallisirt daraus in grossen, farblosen, in einander verwachsenen Tafeln, die sich in Alkohol selbst beim Kochen nur äusserst schwierig lösen. Schmelzpunkt 143°.

	Gefunden		Ber. für $C_3H_5N.C_2H_2O_4$
C	41.29	—	41.38 pCt.
H	4.37	—	4.82 »
N	10.10	—	9.66 »
$C_2H_2O_4$	61.53	62.78	62.07 »

Giebt man zu einer verdünnten, wässerigen Lösung des Oxalats einige Tropfen Goldchlorid, so färbt sich nach wenigen Sekunden die Flüssigkeit prächtig purpurroth. Wir haben uns durch einen Controlversuch überzeugt, dass diese Reduction des Goldchlorids nicht eintritt, wenn man letzteres zu einer wässerigen Oxalsäurelösung hinzufügt, auch nicht, wenn die Lösung durch Ammoniak alkalisch gemacht wird.

Propargylaminsilber

entsteht, wenn eine wässerige, ammoniakalische Lösung des Propargylaminoxalates mit einer, überschüssiges Ammoniak enthaltenden Silbernitratlösung versetzt wird. Der Zusatz von Ammoniak im Ueberschuss ist nothwendig, um das Ausfallen von oxalsaurem Silber zu verhüten. Die Silberverbindung fällt als weisser, unlöslicher Niederschlag aus. Die in der Flüssigkeit suspendirte Fällung bleibt, dem Lichte ausgesetzt, einige Tage vollkommen weiss. Die getrocknete Substanz ist dagegen lichtempfindlicher, sie nimmt schon nach ungefähr eintägigem Stehen eine dunkle Färbung an. Beim Erhitzen verpufft der trockne Körper ziemlich stark. Aus diesem Grund misslang auch ein Versuch, den Silbergehalt durch Erhitzen im Tiegel quantitativ zu bestimmen. Zu einer Analyse auf nassem Wege reichte das vorhandene Material nicht mehr aus. Als eine kleine Menge des Körpers in einem Schmelzpunktbestimmungsröhrchen vorsichtig erhitzt wurde, schwärzte er sich bei 230° unter totaler Zersetzung ohne zu schmelzen.

Propargylaminpikrat, $C_3H_3NH_2 . C_6H_2(NO_2)_3 . OH$.

Eine alkoholische Lösung von Propargylamin, wie sie bei der schon beschriebenen Darstellung der Base durch Destillation erhalten wird, wurde mit alkoholischer Pikrinsäurelösung in geringem Ueberschusse versetzt, wobei sich die Flüssigkeit roth färbt. Lässt man dieselbe bei Zimmertemperatur langsam verdunsten, so krystallisirt das Salz in grossen, schön roth gefärbten Blättern oder Tafeln vom Schmelzpunkt 189° aus, die durch Waschen mit Aether, in dem sie unlöslich sind, von überschüssiger Pikrinsäure befreit werden.

Propargylaminchlorhydrat, $C_3H_3 . NH_2 . HCl$.

Es wurde anfangs versucht, dieses Salz durch Neutralisation der alkoholischen Lösung der Base mit wässeriger Salzsäure und Eindunsten der Flüssigkeit darzustellen. Dabei trat aber stets unter Abscheidung von Salmiak Zersetzung ein.

Wahrscheinlich wandelt sich die Base bei Gegenwart einer wässerigen Säure zuerst unter Addition von Wasser in das höchst unbeständige Acetonamin, $CH_3 . CO . CH_2 . NH_2$, um, von dem dann nur die Zerfallsproducte übrig bleiben. Schliesst man jedoch das Wasser vollständig aus, leitet in die alkoholische Lösung der Base getrocknete gasförmige Salzsäure ein und verdunstet das Lösungsmittel bei gewöhnlicher Temperatur im Vacuum, so krystallisirt das Chlorhydrat in weissen Blättern aus, die sich leicht in Wasser und Alkohol lösen, ziemlich lichtempfindlich sind und sich nur kurze Zeit unverändert aufbewahren lassen.

	Gefunden	Ber. für C_3H_6NCl
HCl	40.22	39.89 pCt.

Propargylaminbromhydrat, $C_3H_3 . NH_2 . HBr$,

wurde wie das vorhergehende Salz dargestellt. Farblose, durchsichtige, dünne Blättchen, die bei 130° zu sintern beginnen und bei 171° schmelzen. Das Salz ist ebenfalls unbeständig und lichtempfindlich.

	Gefunden	Ber. für C_3H_6NBr
HBr	58.90	59.56 pCt.

Methylpropargylamin, $C_3H_3 . NH . CH_3$.

Das Jodhydrat dieser Base entsteht durch Einwirkung von Jodmethyl auf Propargylamin in alkoholischer Lösung. Verdunstet man das Lösungsmittel und das überschüssige Methyljodid bei Lichtabschluss im Vacuum, so krystallisirt das Salz in prachtvollen, mehrere Centimeter langen, farblosen, zu Bündeln vereinigten Nadeln oder Spiessen aus. Die Krystalle sind ausserordentlich hygroskopisch und zerfliessen an der Luft in wenigen Sekunden. Da sich jedoch die Verbindung

ohne Zersetzung bis gegen 100° erhitzen lässt, so konnte sie getrocknet und analysirt werden. Sie schmilzt bei 83° und färbt sich am Lichte rasch unter Jodabscheidung.

	Gefunden	Ber. für C_4H_8NJ
J	65.16	64.47 pCt.

Die freie Base scheidet sich auf Zusatz von Kaliumcarbonat zur concentrirten wässerigen Lösung des Salzes als gelblich gefärbte, äusserst flüchtige Flüssigkeit von ammoniakalischem Geruche aus. Da die vorhandene Menge zu einer Siedepunktsbestimmung nicht ausreichte, wurde die Base direct in alkoholische Oxalsäurelösung destillirt. Das saure

Methylpropargylaminoxalat, $C_3H_3 . NH . CH_3 . C_2H_2O_4$,

fällt in feinen, weissen, in Alkohol schwerlöslichen Nadeln aus. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhielten wir es in warzenförmig gruppirten, kurzen Nädelchen vom Schmelzpunkt 141°.

	Gefunden	Ber. für $C_4H_7N . C_2H_2O_4$
$C_2H_2O_4$	56.87	56.60 pCt.

Durch Zusammenbringen von alkoholischer Propargylaminlösung mit Aethyljodid und Propylbromid wurden das Jodhydrat des Aethylpropargylamins und das bromwasserstoffsaure Propylpropargylamin erhalten. Ersteres stellt lange, weisse, lichtempfindliche Nadeln vor, letzteres krystallisirt in Blättchen vom Schmelzpunkt 180°.

Beide Salze wurden vorläufig nicht weiter untersucht.

Isoamylpropargylamin, $C_3H_3 . NH . C_5H_{11}$.

Die Einwirkung des Natriumalkoholats auf das von dem Einem von uns vor einiger Zeit dargestellte *i*-Amyldibrompropylamin (loc. cit.) verläuft genau wie bei Dibrompropylamin.

$$C_3H_5Br_2 . NH . C_5H_{11} . HBr + 3\,NaOC_2H_5 = 3\,NaBr + 3\,C_2H_5OH + C_3H_3 . NH . C_5H_{11}.$$

Das Bromhydrat wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Natrium gelöst, in Alkohol zusammengebracht und im zugeschmolzenen Rohr eine Stunde im Wasserbade erhitzt. Nach Verlauf dieser Zeit hatte sich die Flüssigkeit gelb gefärbt. Das Reactionsproduct wurde auf dem Wasserbade der Destillation unterworfen und das übergehende in alkoholischer Oxalsäure aufgefangen.

Es schied sich nur wenig Oxalat ab, da die neue Base über 100° siedet und der Hauptmenge nach im Destillationsrückstand bleibt.

Um die Base zu gewinnen wurde der Rückstand mit soviel Wasser versetzt, dass alles Bromnatrium in Lösung geht und hierauf Kalium-

carbonat eingetragen, bis der noch vorhandene Alkohol sich als Schicht über der wässerigen Lösung absetzt. Die alkoholische Schicht, welche die Base gelöst enthält, wurde abgehoben, mit Stangenkali getrocknet und destillirt. Bis 150° war fast alle Flüssigkeit übergegangen. Das Destillat wurde in alkoholischer Oxalsäure aufgefangen, in der sich reichliche Mengen des sauren

oxalsauren *i*-Amylpropargylamins

in kleinen, weissen Nadeln abschieden. Die von beiden Destillationen erhaltenen Oxalate zeigten den gleichen Schmelzpunkt 204° und gleiches Aussehen, so dass an ihrer Identität nicht zu zweifeln ist. Der Schmelzpunkt des Salzes ändert sich auch nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Wasser nicht. Das Oxalat krystallisirt daraus in weissen Nadeln, die ein Molekül Krystallwasser enthalten.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}N . C_2H_2O_4 . H_2O$
$C_2H_2O_4$	38.71	38.62 pCt.
H_2O	7.38	7.72 »

Das freie *i*-Amylpropargylamin scheidet sich auf Zusatz von kohlensaurem Kali zur wässerigen Lösung des Oxalats als basisch riechende Flüssigkeit aus. Eine genauere Untersuchung derselben konnte bis jetzt wegen Materialmangel nicht ausgeführt werden.

i-Amylpropargylaminbromhydrat, $C_3H_3 . NH . C_5H_{11} . HBr$,

wurde wie das entsprechende Propargylaminsalz durch Einleiten von gasförmiger Bromwasserstoffsäure in die alkoholische Lösung der Base und Verdunsten des Lösungsmittels im Vacuum dargestellt. Es krystallisirt in prächtigen, perlmutterglänzenden Blättern vom Schmelzpunkt 186°.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{15}N . HBr$
HBr	39.57	39.32 pCt.

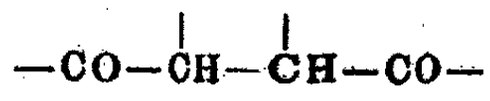
Die Untersuchung wird fortgesetzt.

551. C. Paal und N. P. Braikoff: Ueber einige neue Pyrrolderivate.

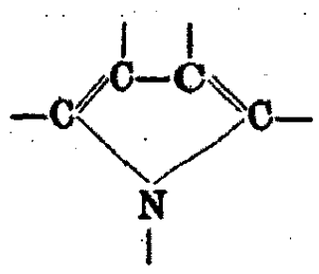
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 27. November.)

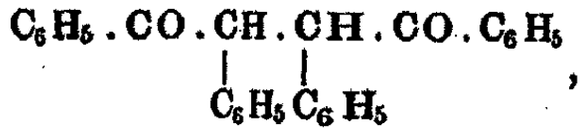
Im Laufe der letzten Jahre ist eine grosse Zahl von mehr oder minder complicirt zusammengesetzten Pyrrolderivaten auf synthetischem Wege dargestellt worden. Sie wurden erhalten durch Einwirkung von Ammoniak und primären Aminen auf γ-Diketone und deren Abkömmlinge. Der in diesen Verbindungen vorhandene Atomcomplex:



vereinigt sich dabei mit der Amidgruppe unter Wasserabspaltung zum Pyrrolring:

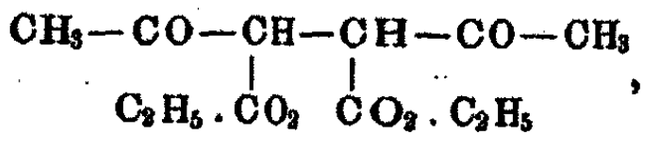


Die γ-Diketone: Acetonylaceton [1]), $CH_3.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, Phenacylaceton [2]) (Acetophenonaceton), $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.CH_3$, Diphenacyl [3]), $C_6H_5.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_5$, Ditolnyläthan [4]), $C_7H_7.CO.CH_2.CH_2.CO.C_7H_7$, und Bidesyl [5]),



liefern mit Ammoniak die entsprechenden Pyrrole. Ueber ihr Verhalten gegen primäre Amine ist zur Zeit noch wenig bekannt.

Von den Carbonsäureäthern und Carbonsäuren der γ-Diketone sind der Diacetbernsteinsäureäther [6]),



---

[1]) Paal, diese Berichte XVIII, 2251.

[2]) Paal, diese Berichte XVIII, 367.

[3]) Hollemann, diese Berichte XX, 3359; Kapf und Paal, diese Berichte XXI, 3053.

[4]) Hollemann, Recueil de travaux chim. VI, 60.

[5]) Garett, diese Berichte XXI, 3107.

[6]) Knorr, diese Berichte XVIII, 299, 1558, 1568; XIX, 46; Ann. Chem. Pharm. 236, 290.

der Phenacylacetessigäther [1]) (Acetophenonacetessigäther),

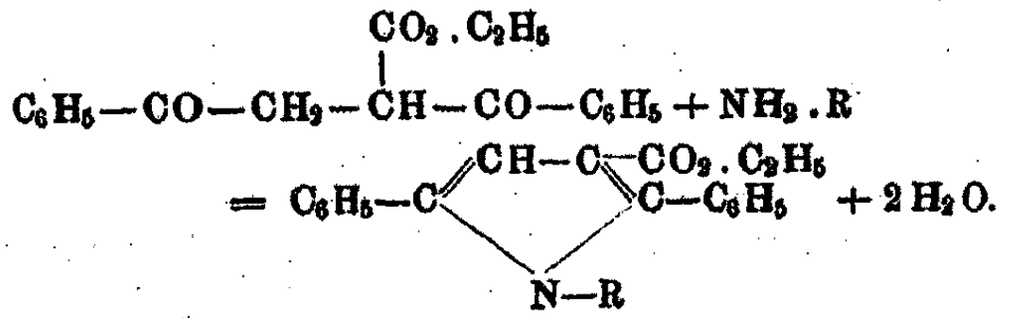
$$C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5).CO.CH_3$$

und die Aethylendibenzoyl-*o*-dicarbonsäure [2]), $CO_2H.C_6H_4.CO.CH_2.CH_2.CO.C_6H_4.CO_2H$, eingehend auf ihre Fähigkeit mit Ammoniak und Aminen Pyrrole zu bilden, geprüft worden.

Vom Phenacylbenzoylessigäther [3]),

$$C_6H_5.CO.CH_2.CH(CO_2.C_2H_5).CO.C_6H_5$$

sind bis jetzt nur die durch Einwirkung von Ammoniak und Anilin dargestellten Pyrrole beschrieben worden. Um die Reactionsfähigkeit dieses Esters im Vergleich zu den vorstehend erwähnten γ-Diketonderivaten kennen zu lernen, haben wir ihn mit einer Reihe die Amidgruppe enthaltender organischer Verbindungen unter den für die Pyrrolbildung günstigsten Versuchsbedingungen behandelt. Es stellte sich dabei heraus, dass der Phenacylbenzoylessigäther mit *o*- und *p*-Toluidin, asymmetrischem *m*-Xylidin, α- und β-Naphtylamin, *o*-Amidophenol und *p*-Phenylendiamin glatt die entsprechenden Pyrrolsäureäther liefert nach der allgemeinen Formel:



Die Ester konnten durch Verseifung in die Carbonsäuren, und diese durch Kohlensäureabspaltung in die freien Pyrrole übergeführt werden.

Indifferent verhielt sich der Diketonester gegen Aethylamin, Allylamin, Aethylendiamin, Amidoessigsäure und *m*-Amidobenzoësäure, obwohl die Versuchsbedingungen mehrfach variirt wurden.

Besonders auffallend ist das negative Verhalten des Esters gegen die stark basischen Amine der Fettreihe, die mit den anderen Diketonderivaten sehr leicht und glatt reagiren.

---

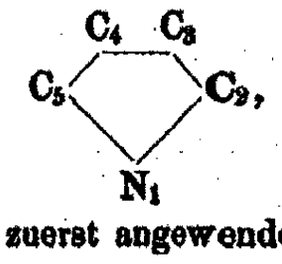
[1]) Lederer und Paal, diese Berichte XVIII, 2591; Paal und Schneider, diese Berichte XIX, 558, 3156.

[2]) Gabriel, diese Berichte XIX, 836; Baumann, diese Berichte XX, 1486.

[3]) Kapf und Paal, diese Berichte XXI, 1485, 3053.

Die Reactionsfähigkeit des Phenacylbenzoylessigäthers gegen Aminkörper ist somit eine ziemlich beschränkte, sie erstreckt sich nur auf die aromatischen Amine.

Die nachstehend zu beschreibenden neuen Pyrrolderivate bezeichnen wir nach folgendem Schema:



das von L. Knorr (l. c.) zuerst angewendet wurde.

(1)-*o*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2:C_2H_5)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$,

entsteht bei mehrstündigem Kochen von Phenacylbenzoylessigäther mit *o*-Toluidin in Eisessiglösung. Nach längerem Stehen der dunkel gefärbten Lösung scheidet sich der neue Ester in langen, gelblich gefärbten Nadeln aus, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wurden.

Weisse Nadeln, leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig und Benzol, die bei 134—135° schmelzen.

0.4035 g Substanz gaben 1.2082 g Kohlensäure und 0.2191 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{23}NO_2$
C	81.66	81.89 pCt.
H	6.03	6.03 »

(1)-*o*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Die Verseifung des Esters geschah durch überschüssiges alkoholisches Kali. Es wurde kurze Zeit am Rückflusskühler gekocht, beim Erkalten erstarrte die Masse zu einem Krystallbrei des Kaliumsalzes. Die Verseifung geht leicht und glatt vor sich. Das ausgeschiedene Salz wurde in viel Wasser gelöst, beim Ansäuern fällt die Carbonsäure in weissen, krystallinischen Flocken aus, die durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in Form feiner weisser Schüppchen vom Schmp. 226—227° erhalten wurden. Sie lösen sich ziemlich schwer in Aether, Alkohol und Benzol.

0.2532 g Substanz lieferten 0.7605 g Kohlensäure und 0.13 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{19}NO_2$
C	81.91	81.59 pCt.
H	5.71	5.38 »

(1)-*o*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol,
$C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$.

Während eine grosse Zahl von theils von L. Knorr (l. c.), theils von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit L. Lederer (l. c.) dar-

gestellten Pyrrolcarbonsäuren beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt glatt in Kohlensäure und das entsprechende Pyrrol zerfallen, sublimiren die Tolyldiphenylpyrrolcarbonsäure und die übrigen noch zu beschreibenden Carbonsäuren unzersetzt.

Ein ähnliches Verhalten zeigen auch die von Baumann (l. c.) vor einiger Zeit dargestellten Pyrroldicarbonsäuren.

Die freien Pyrrole können ausnahmslos nur durch Destillation der Säuren über stark erhitzten Kalk dargestellt werden. Wir nahmen die Operation in einseitig geschlossenen Röhren, die auf einem Verbrennungsofen vorsichtig erhitzt wurden, vor. Das Tolyldiphenylpyrrol wurde auf diese Weise als rasch krystallinisch erstarrendes Oel erhalten. Aus Alkohol umkrystallisirt, stellt die Verbindung weisse, gefiederte, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 114—115° dar, die sich in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht, besonders beim Erwärmen, lösen. Die Substanz destillirt unzersetzt. Der Siedepunkt liegt über 300°. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0.263 g Substanz gaben 0.8642 g Kohlensäure und 0.1443 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{19}N$
C	89.62	89.36 pCt.
H	6.09	6.15 »

(1)-*p*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2 . C_2H_5)N . C_6H_4 . CH_3$,

wurde dargestellt durch 2-stündiges Kochen einer Lösung von Phenacylbenzoylessigester und *p*-Toluidin (letzteres in geringem Ueberschusse) in Eisessig. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig wurden feine, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 145° erhalten, die sich leicht in heissem Alkohol, Benzol und Aether, schwer in Ligroïn lösen.

0.3147 g Substanz gaben 0.9452 g Kohlensäure und 0.1784 g Wasser.
0.4148 g Substanz gaben 14 cm³ N bei T = 15° und B = 745 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{23}NO_2$
C	81.91	81.89 pCt.
H	6.29	6.03 »
N	3.87	3.67 »

(1)-*p*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N . C_6H_4 . CH_3$.

Beim Verseifen des Esters mit überschüssigem, concentrirtem, alkoholischem Kali tritt nach kurzem Kochen die Ausscheidung des schwerlöslichen Kalisalzes der neuen Säure ein. Das Salz wurde in viel heissem Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Die Säure fällt in weissen, krystallinischen Flocken aus, die sich

leicht in kochendem Nitrobenzol, schwer in Aether, Alkohol und Benzol, gar nicht in Ligroïn lösen. Durch Krystallisation aus heissem Eisessig, in welchem die Substanz ziemlich leicht löslich ist, erhielten wir sie in kleinen, weissen, schwach glänzenden Blättchen, die bei 205—206° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

0.2884 g Substanz gaben 0.8653 g Kohlensäure und 0.1479 g Wasser.
0.2485 g Substanz gaben 9 cm³ N bei T = 15° und B = 747 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{19}NO_2$
C	81.82	81.59 pCt.
H	5.31	5.38 »
N	4.16	3.97 »

(1)-*p*-Tolyl-(2,5)-diphenylpyrrol,
$C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3$,

destillirt beim Erhitzen der Säure mit gebranntem Kalk als rasch erstarrendes Oel in die Vorlage über. Es krystallisirt aus Eisessig in weissen, bei 203° schmelzenden Nadeln, die bei sehr hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Dieselbe Substanz erhielt Baumann (l. c.) durch Destillation der *p*-Tolylpyrroldibenzoësäure über erhitztes Baryumoxyd. Wir können Herrn Baumann's Angaben über diesen Körper durchaus bestätigen.

0.1746 g Substanz gaben 0.5738 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.
0.1981 g Substanz lieferte 8.5 cm³ N bei T = 19° und B = 735 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{19}N$
C	89.63	89.36 pCt.
H	6.32	6.15 »
N	4.76	4.53 »

(1)-*m*-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)N \cdot C_6H_3(CH_3)_2$.

Aequimoleculare Mengen des Diketonsäureesters und asymmetrisches *m*-Xylidin wurden, in Eisessig gelöst, mehrere Stunden gekocht. Das Reactionsproduct war ein dickes Oel, das selbst nach langem Stehen nicht fest wurde. Wir nahmen daher von einer Analyse des Körpers Abstand. Dass die ölige Substanz der Hauptmenge nach aus dem gesuchten Ester bestand, geht aus der glatten Ueberführung derselben in die gut krystallisirende Carbonsäure hervor.

(1)-*m*-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N \cdot C_6H_4(CH_3)_2$.

Die Verseifung des Esters vollzieht sich leicht und wurde in der schon beschriebenen Weise ausgeführt. Das Kalisalz scheidet sich ebenfalls aus der Reactionsmasse in krystallisirtem Zustande ab.

Durch Zersetzung desselben mit verdünnten Mineralsäuren gewannen wir die neue Säure in weissen Flocken, die durch Krystallisation aus Eisessig in weisse, bei 253—254° schmelzende Nädelchen übergeführt wurden. Sie sind mässig löslich in heissem Alkohol und Benzol und sublimiren unzersetzt.

0.3142 g Substanz gaben 0.9401 g Kohlensäure und 0.1691 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{26}H_{21}NO_2$
C	81.60	81.74 pCt.
H	5.98	5.72 »

(1)-*m*-Xylyl-(2,5)-diphenylpyrrol,
$C_4H_2(C_6H_5)_2N.C_6H_3(CH_3)_2$.

Die Darstellung aus der Säure geschah in bekannter Weise.

Das Pyrrol ist löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, besonders leicht in Aether und Benzol. Es krystallisirt in weissen, kurzen, bei 147—149° schmelzenden Nadeln, die unzersetzt destilliren.

0.2024 g Substanz gaben 0.6638 g Kohlensäure und 0.1194 g Wasser,
0.3765 g Substanz gaben 16 cm³ Stickstoff bei T = 15° und B = 748 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{21}N$
C	64.13	88.77 pCt.
H	6.37	6.28 »
N	4.89	4.33 »

(1)-*α*-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther,
$C_4H_6(CH_5)_2(CO_2.C_2H_5)N.C_{10}H_7$.

Phenacylbenzoylessigäther und *α*-Naphtylamin wurden 2 Stunden in Eisessiglösung gekocht. Der neue Ester krystallisirt beim Erkalten aus. Die Ausbeuten sind sehr befriedigend. Die Verbindung löst sich leicht in heissem Alkohol und Eisessig, weniger leicht in Benzol. Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sie sich in weissen Nadeln, oder langgestreckten Blättchen vom Schmelzpunkt 181—182° ab, die nicht ohne Zersetzung destillirt werden können.

0.3425 g Substanz lieferten 11 cm³ Stickstoff bei T = 15° und B = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{29}H_{23}NO_2$
N	3.67	3.35 pCt.

(1)-*α*-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N.C_{10}H_7$.

Die Verseifung des Esters verläuft bedeutend schwieriger als dies bei den früher erwähnten Pyrrolestern der Fall war. Zur vollständigen Spaltung ist längeres Kochen mit einem erheblichen Ueberschuss concentrirten alkoholischen Kali's nothwendig. Das Kaliumsalz kry-

stallisirt aus, wodurch gegen Ende der Reaction die ganze Masse zu einem Krystallbrei erstarrt.

Das Salz ist selbst in kochendem Wasser schwer löslich. Ganz unlöslich ist es darin bei Gegenwart von überschüssigem Alkali.

Zur Darstellung der freien Säure wurde die heisse Salzlösung mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und die ausfallenden, weissen, krystallinischen Flocken aus Eisessig umkrystallisirt. Wir erhielten so kleine, weisse, bei 271.5—272° schmelzende Blättchen, schwerlöslich in kochendem Alkohol und Benzol, unlöslich in Ligroïn.

Die Säure sublimirt unzersetzt.

0.254 g Substanz gaben 0.7732 g Kohlensäure und 0.1138 g Wasser.
0.3147 g Substanz gaben 10.8 cm³ N bei T = 16° und B = 749 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{27}H_{19}NO_2$
C	83.02	83.29 pCt.
H	4.98	4.88 »
N	3.94	3.59 »

(1)-α-Naphtyl-(2,5)-diphenylpyrrol,
$C_4H_2(C_6H_5)_2N \cdot C_{10}H_7$,

dargestellt durch Destillation der Säure über stark erhitzten, gebrannten Kalk. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Das Pyrrol wurde durch Krystallisation aus heissem Alkohol, in dem es sich leicht löst, gereinigt. Kleine, schwach gelb gefärbte Nädelchen, die bei 148—149° schmelzen und bei hoher Temperatur unzersetzt destilliren. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln in der Hitze leicht löslich.

0.228 g Substanz gaben 0.758 g Kohlensäure und 0.013 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{19}N$
C	90.67	90.43 pCt.
H	5.70	5.51 »

(1)-β-Naphtyl-(2, 5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureester,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2 \cdot C_2H_5)N \cdot C_{10}H_7$,

entsteht durch mehrstündiges Kochen äquimolecularer Mengen Phenacylbenzoylessigäther und β-Naphtylamin in Eisessiglösung.

Beim Erkalten der Lösung schiesst der Ester in kleinen, zu Drusen verwachsenen, kurzen Nadeln an, die durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Eisessig in feinen, zu Büscheln verwachsenen Nädelchen erhalten wurden. Sie zeigen auffallenderweise denselben Schmelzpunkt 181—182° wie das α-Naphtylderivat.

0.2055 g Substanz lieferten 6.5 cm³ N bei T = 16° und B = 744 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{29}H_{23}NO_2$
N	3.61	3.35 pCt.

(1)-β-Naphtyl-(2, 5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure.

Die Verseifung des Esters geht nur sehr schwierig vor sich. Stets blieb eine mehr oder minder grosse Menge desselben unangegriffen zurück. Damit der Process einigermaassen glatt verlaufe, ist es nöthig, einen sehr grossen Ueberschuss von alkoholischem Kali anzuwenden und lange (mehrere Stunden) zu erhitzen. Beim Erkalten der Lösung krystallisirt ein Gemisch des Kalisalzes mit unverändertem Ester aus. Der ausserordentlichen Schwerlöslichkeit des Kalisalzes wegen gelingt es nicht, die beiden Körper durch Behandlung mit heissem Wasser zu trennen. Das Gemisch wurde daher mit heisser, verdünnter Schwefelsäure versetzt, wodurch das Kalisalz zerlegt wurde. Das Gemenge von Ester und freier Säure filtrirten wir hierauf ab und kochten es mit sehr verdünntem, wässerigen Ammoniak aus. Die Säure geht als Ammoniumsalz, wenn auch schwer, in Lösung. Beim Ansäuern des Filtrates fällt sie in weissen Flocken aus. Durch mehrmalige Wiederholung dieses Verfahrens erhielten wir die Substanz in reinem Zustande und in genügender Menge. Sie ist schwer löslich in fast allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Aus viel heissem Eisessig umkrystallisirt, stellte die Säure weisse, glänzende Blättchen dar, die über 350° schmelzen und unzersetzt sublimiren.

I. 0.3235 g Substanz gaben 0.9818 g Kohlensäure und 0.1427 g Wasser.
II. 0.2815 g Substanz gaben 0.8619 g Kohlensäure und 0.1215 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{27}H_{19}NO_2$
C	82.77	83.54	83.29 pCt.
H	4.92	4.79	4.88 »

(1)-β-Naphtyl-(2, 5)-diphenylpyrrol, $C_4H_2(C_6H_5)_2N.C_{10}H_7$, wurde in bekannter Weise aus der Säure dargestellt. Es ist löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol und bildet weisse, flache Nadeln oder längliche Blättchen, die bei 207—208° schmelzen.

(1)-o-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäureäther, $C_4H.(C_6H_5)_2(CO_2.C_2H_5)N.C_6H_4.OH$.

o-Amidophenol reagirt sehr leicht mit Phenacylbenzoylessigäther. Berechnete Mengen der beiden Substanzen werden in alkoholischer Lösung zwei Stunden gekocht; beim Abkühlen krystallisirt der neue Ester fast vollständig aus. Derselbe ist noch nicht ganz rein, er enthält geringe Mengen der beiden Ausgangsproducte. Von beigemengtem *o*-Amidophenol wird der Körper durch Lösen in wenig Eisessig und Fällen mit Wasser getrennt. Die in Flocken ausgeschiedene Substanz behandelt man hierauf mit stark verdünnter Natronlauge, wobei der Phenacylbenzoylessigäther ungelöst zurückbleibt. Aus dem Filtrat

wird das Pyrrolderivat durch Ansäuern wieder ausgefällt und aus Alkohol oder Essigsäure umkrystallisirt, wobei es sich in weissen, sägeförmig gezahnten Aggregaten ausscheidet, die aus vierseitigen, zugespitzten Prismen zusammengesetzt sind.

Der Körper schmilzt bei 158—159° und löst sich in wässerigem Alkali, sowie in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln.

I. 0.2946 g Substanz gaben 0.848 g Kohlensäure und 0.1484 g Wasser.
II. 0.4276 g Substanz gaben 1.2249 g Kohlensäure und 0.2102 g Wasser.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{25}H_{21}NO_2$
C	78.51	78.12	78.33 pCt.
H	5.59	5.46	5.48 »

(1)-*o*-Oxyphenyl-(2, 5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure,
$C_4H(C_6H_5)_2(CO_2H)N.C_6H_4.OH$,

wurde in bekannter Weise durch Zerlegung des nach der Verseifung des Esters auskrystallisirten Kaliumsalzes mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen. Die flockig abgeschiedene Säure konnte durch Krystallisation aus Eisessig in zu Wärzchen gruppirten, undeutlich ausgebildeten weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 244—245° gewonnen werden. Die Verbindung sublimirt unzersetzt und löst sich leicht in Aether, Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Benzol, Chloroform und Ligroïn.

0.2194 g Substanz gaben 0.6235 g Kohlensäure und 0.0971 g Wasser.
0.5455 g Substanz gaben 19 cm³ N bei T = 20° und B = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{23}H_{17}NO_2$
C	77.51	77.75 pCt.
H	4.91	4.79 »
N	3.88	3.94 »

(1)-*o*-Oxyphenyl-(2,5)-diphenylpyrrol,
$C_4H_2(C_6H_5)_2N.C_6H_4.OH$.

Durch Destillation der Säure über erhitzten Kalk erhält man das Pyrrol als Oel, das nach kurzer Zeit krystallisirt. Es wurde durch Lösen in verdünntem, wässerigem Alkali, Ausfällen mit Mineralsäuren und Krystallisation aus Eisessig gereinigt. Feine, schwach gelblich gefärbte Nadeln, leicht löslich in wässerigem Alkali, Aether, Alkohol, Eisessig und Benzol. Schmelzpunkt 175—176°.

0.2248 g Substanz gaben 0.6985 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.
0.4251 g Substanz gaben 17 cm³ N bei T = 24° und B = 745 mm.

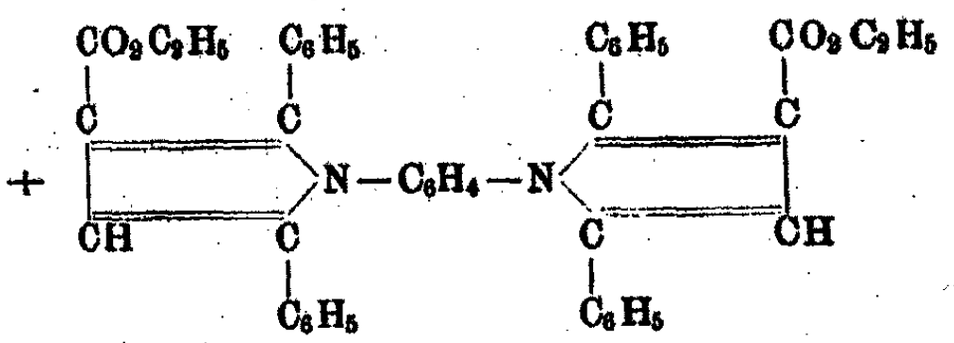
	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{17}NO$
C	84.74	84.89 pCt.
H	5.22	5.46 »
N	4.39	4.50 »

(1)-*p*-Phenylendi-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure-äther, $C_6H_4[N(CO_2 . C_2H_5)(C_6H_5)_2C_4H]_2$.

p-Phenylendiamin kann auf Phenacylbenzoylessigäther unter Bildung zweier verschiedener Pyrrolderivate einwirken, je nachdem eine oder beide Amidgruppen mit dem Ester in Reaction treten. Obwohl wir einen Ueberschuss des Diamins anwandten, gelang es uns jedoch nicht, ein Monopyrrolderivat zu erhalten, es entstand jedesmal nur das Dipyrrol, während seinerzeit L. Knorr (l. c.) aus *o*-Toluylendiamin und Diacetbernsteinsäureäther die beiden theoretisch möglichen Pyrrole isolirte.

Die Reaction vollzieht sich in unserem Falle sehr glatt, wenn man die Componenten in Eisessiglösung zwei Stunden erhitzt. Die Ausbeute ist quantitativ. Der Dipyrrolester schied sich schon während des Erhitzens aus und vermehrte sich mit der Dauer desselben. Der Process verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,C_6H_5 . CO . \underset{\displaystyle C_6H_5 . CO . CH_2}{\overset{\displaystyle |}{CH}} . CO_2C_2H_5 = 4\,H_2O$$



Die aus Alkohol umkystallisirte Verbindung stellte gelblich gefärbte, glänzende Schüppchen vom Schmelzpunkt 249—250° vor, die in Alkohol, Eisessig und Benzol löslich sind.

0.2103 g Substanz gaben 0.6215 g Kohlensäure und 0.1095 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{44}H_{36}N_2O_4$
C	80.59	80.49 pCt.
H	5.78	5.48 »

(1)-*p*-Phenylendi-(2,5)-diphenylpyrrol-(3)-carbonsäure, $C_6H_4(N(CO_2H)(C_6H_5)_2C_4H)_2$.

Das Kaliumsalz dieser Säure scheidet sich bei der Verseifung des Esters krystallinisch aus. Es wurde durch verdünnte Schwefelsäure zerlegt und das Pyrrolderivat durch Umkrystallisiren gereinigt. Aus heissem Alkohol setzte sich die Säure in kleinen, über 300° schmel-

zenden Krystallkörnern ab, die sich ziemlich leicht in Alkohol und Eisessig, schwer in Benzol und Ligroïn lösen. Die Substanz sublimirt unzersetzt.

0.2597 g Substanz gaben 11 cm³ N bei T = 23° und B = 742 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{40}H_{38}N_2O_4$
N	4.66	4.66 pCt.

552. A. Fock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[Erste Abhandlung.]

(Eingegangen am 28. November.)

Thioschwefelsaures Kalium.

a) $3K_2S_2O_3 + aq$.

Eine Lösung des thioschwefelsauren Kaliums, die durch Kochen von Kalilauge mit Schwefel und darauf folgende Behandlung mit schwefliger Säure erhalten wurde, gab nach dem Eindampfen bei 40° auf dem Wasserbade beim Verdunsten über Schwefelsäure grosse, durchsichtige, prismatische Krystalle. Nach Rammelsberg[1]) und Kessler[2]) sind sie $3K_2S_2O_3 + aq$, und diese Formel wurde bestätigt.

	Ber. für $3K_2S_2O_3 + aq$		Gefunden			
$3K_2O$	282	47.96	47.75	—	—	pCt.
$3S_2O_2$	288	48.98	48.73	48.65	48.98	»
aq	18	3.06	—	—	—	»
	588	100.00				

Krystallsystem: monosymmetrisch.

a : b : c = 1.5517 : 1 : 1.2142.

$\beta = 81° 20'$.

Beobachtete Formen:

$c = \{001\}\,0P$, $a = \{100\}\,\infty P\infty$, $m = \{110\}\,\infty P$,

$r = \{\bar{1}01\}\,+P\infty$, $t = \{\bar{2}01\}\,+2P\infty$

und $s = \{201\}\,-2P\infty$.

[1]) Pogg. Ann. 56, 296.

[2]) Pogg. Ann. 74, 274.

Die farblosen Krystalle sind meist nach der Symmetrieaxe verlängert und zeigen, da Basis und Orthodoma $r\{\bar{1}01\}$ in der Regel gleichmässig vorherrschen, einen prismatischen Habitus. Einzelne Individuen sind auch mehr tafelförmig nach der Basis. Von den übrigen Querflächen ist nur das Orthopinakoïd stets vorhanden. Die Orthodomen $t\{\bar{2}01\}$ und $s\{201\}$ konnten nur selten und in untergeordneter Ausbildung aufgefunden werden. Als Endflächen wurden einzig diejenigen des Prismas beobachtet. Die besseren Individuen sind bis 10 mm lang und 5 mm breit.

	Beobachtet	Berechnet
$a:c = (100):(001) =$	$81^0\ 20'$	—
$m:m = (110):(\bar{1}11) =$	$66^0\ 12'$	—
$c:r = (001):(\bar{1}01) =$	$41^0\ 15'$	—
$m:c = (110):(001) =$	$85^0\ 20'$	$85^0\ 17'$
$m:r = (\bar{1}10):(\bar{1}01) =$	$72^0\ 46'$	$72^0\ 54'$
$a:t = (\bar{1}00):(\bar{2}01) =$ ca.	$34^1/_2{}^0$	$34^0\ 58'$
$a:s = (100):(201) =$ ca.	$29^1/_2{}^0$	$29^0\ 57'$
$m:s = (101):(201) =$	—	$61^0\ 46'$
$m:t = (\bar{1}01):(\bar{2}01) =$ ca.	64^0	$63^0\ 25'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

b) $3K_2S_2O_3 + 5aq.$

Die Mutterlauge von a) lieferte bei weiterem Verdunsten über Schwefelsäure grosse, glänzende, rhombische Krystalle, die ebenso wie die vorhin beschriebenen luftbeständig sind. Döpping[1]) und Kessler[2]) haben sie schon früher untersucht.

	Ber. für $3K_2S_2O_3 + 5aq$		Gefunden
$3K_2O$	282	42.73	42.77 pCt.
$3S_2O_2$	288	43.64	43.84 »
$5aq$	90	13.63	— »
	660	100.00	

Krystallsystem: rhombisch, hemimorph?

$a:b:c = 0.8229:1:1.4372.$

Beobachtete Formen:

$c = \{001\}0P$, $o = \{111\}P$, $p = \{331\}3P$,

$x = \{335\}{}^3/_5P$ und $y = \{337\}{}^3/_7P.$

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 46, 172.

[2]) l. c.

Die farblosen Krystalle sind bis $1^1/_2$ cm gross und gleichen dem äusseren Ansehen nach bei allseitiger Ausbildung einer abgestumpften Pyramide. Die Basis, welche die Abstumpfung bewirkt, ist theils recht gross ausgebildet, theils von nur geringer Ausdehnung. Von den Pyramidenflächen herrschen diejenigen von $o\left\{111\right\}$ und $p = \left\{331\right\}$ vor, während die übrigen nur untergeordnet auftreten. Die Mehrzahl der Individuen ist hemimorph ausgebildet, indem auf der vorderen Seite der Brachyaxe andere Pyramidenformen erscheinen als auf der hinteren; am häufigsten findet man auf der einen Seite einzig die Pyramide $o\left\{111\right\}$, auf der anderen Seite dagegen sämmtliche übrigen Formen ausgebildet.

	Beobachtet	Berechnet
$o:o = (111):(1\bar{1}1) =$	71° 4′	—
$o:c = (111):(001) =$	66° 9′	—
$o:o = (111):(\bar{1}11) =$	—	89° 52′
$p:c = (331):(001) =$	81° 40′	81° 37′
$p:p = (331):(3\bar{3}1) =$	77° 55′	77° 54′
$p:p = (331):(\bar{3}31) =$	—	99° 38′
$x:c = (335):(001) =$	53° 41′	53° 37′
$x:x = (335):(3\bar{3}5) =$	61° 27′	61° 32′
$x:x = (335):(\bar{3}35) =$	—	76° 52′
$y:c = (337):(001) =$	44° 15′	44° 70′
$y:y = (337):(3\bar{3}7) =$	52° 36′	52° 30′
$y:y = (337):(\bar{3}37) =$	—	65° 2′
$p:o = (331):(\bar{1}11) =$	96° 39′	96° 37′
$x:o = (335):(\bar{1}11) =$	—	84° 22′
$y:o = (337):(\bar{1}11) =$	80° 33′	80° 21′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Brachypinakoïd.

Erste Mittellinie = Axe c.

$2E$ = ca. 18° für Natriumlicht in Luft.

Dispersion $\varrho > v$.

Andere Hydrate konnten nicht erhalten werden. Die bei 0° entstandenen Krystalle zeichneten sich durch hohen Glanz und Durchsichtigkeit aus und waren meist tafelförmig nach der Basis. Neue Formen konnten an diesen Individuen nicht aufgefunden werden. Sie entsprachen der Formel $3\,K_2S_2O_3 + 5\,aq$.

Die bei 50° erhaltenen Krystalle hatten dieselbe Zusammensetzung wie die unter a) beschriebenen und zeigten auch den gleichen prismatischen, bezw. spiessigen Habitus wie diejenigen, welche bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden; doch besassen sie eine weit geringere Grösse.

Thioschwefelsaures Natrium.

Die aus alkoholischer Lösung erhaltenen Krystalle erwiesen sich als identisch mit dem von Sénarmont und De la Provostaye[1]) beschriebenen Salze $Na_2S_2O_3 + 5$ aq. Neue Formen konnten auch hier nicht aufgefunden werden.

Thioschwefelsaures Lithium.

Durch Wechselzersetzung zwischen schwefelsaurem Lithium und thioschwefelsaurem Baryum wurde eine Lösung des Salzes erhalten, welche anfangs bei gelinder Temperatur auf dem Wasserbade und dann über Schwefelsäure im Vacuum concentrirt wurde. Als sie ölig geworden war, setzten sich aus ihr grosse, farblose Nadeln ab, die sehr zerfliesslich sind. Aus diesem Grunde war eine krystallographische Bestimmung nicht möglich. Zur Analyse wurden die Krystalle 24 Stunden über Schwefelsäure getrocknet.

	Ber. für $Li_2S_2O_3 + 3$ aq		Gefunden
Li_2O	30	16.67	16.78 pCt.
S_2O_2	96	53.33	54.33 »
3 aq	54	30.00	— »
	180	100.00	

Sie lösen sich selbst in absolutem Alkohol auf. Beim Erhitzen entweicht Wasser, dann Schwefel und der Rückstand ist ein Gemenge von schwefelsaurem Lithium und Schwefellithium.

Thioschwefelsaures Ammonium.

Durch Behandlung von Mehrfach-Schwefelammonium mit schwefliger Säure erhält man eine Lösung, die nach dem Eindampfen bei gelinder Temperatur und darauf folgendem Verdunsten über Schwefelsäure glänzende, tafel- oder schwertförmige Krystalle von thioschwefelsaurem Ammonium liefert. Sie sind luftbeständig und zerfliessen nicht, wenn man sie von der Mutterlauge sorgfältig durch Abpressen zwischen Fliesspapier befreit. Rammelsberg gab ihnen die Formel

$$3(NH_4)_2S_2O_3 + aq.$$

Nach unseren Versuchen sind sie jedoch wasserfrei, wie die von

[1]) Rammelsberg, Handbuch d. kryst.-phys. Chemie I, 489.

Arppe[1]) untersuchten krystallinischen Schuppen, die als Nebenproduct bei der Darstellung des Paranitranilins erhalten werden.

	Ber. für $(NH_4)_2S_2O_3$		Gefunden			
$(NH_4)_2O$	52	35.14	34.73	—	—	pCt.
S_2O_2	96	64.86	64.87	64.27	64.51	»
	148	100.00				

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a:b:c = 1.5677:1:1.3575.$$
$$\beta = 85^0\,26'.$$

Beobachtete Formen:

$$c = \{001\}\,0P,\ a = \{100\}\,\infty P\infty,\ m = \{110\}\,\infty P,$$
$$o = \{\bar{1}11\}\,+P,\ s = \{102\}\,{}^{\bullet}\!-\tfrac{1}{2}P\infty \text{ und } t = +\tfrac{1}{2}P\infty.$$

Die farblosen, glänzenden Krystalle sind theils tafelförmig nach der Basis, theils prismatisch nach der Symmetrieaxe, indem Basis und Orthodoma t von gleicher Grösse sind. An letzteren Krystallen sind häufig auch sehr stumpfe Hemipyramiden ausgebildet, so dass die Individuen, welche meist nur an einem Ende ausgebildet sind, ein spiessartiges Aussehen erlangen. Die Flächen der betreffenden Hemipyramide sind indess so gerundet, dass eine Messung derselben nicht durchzuführen war. Auch die Flächen der Orthodomen t und s zeigen starke Rundung. Zwillinge nach der Basis nicht selten.

		Beobachtet	Gefunden
$a:c = (100):(001) =$		$85^0\ 26'$	—
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$		$65^0\ 14'$	—
$c:o = (001):(\bar{1}11) =$		$59^0\ 53'$	—
$m:c = (110):(001) =$		$87^0\ 23'$	$87^0\ 32'$
$o:o = (\bar{1}11):(11\bar{1}) =$		—	$85^0\ 40'$
$o:a = (\bar{1}11):(\bar{1}00) =$		$65^0\ 13'$	$65^0\ 6'$
$c:t = (001):(\bar{2}01) =$	ca.	25^0	$25^0\ 5'$
$c:s = (001):(201) =$	ca.	23^0	$22^0\ 38'$

Spaltbarkeit ziemlich vollkommen nach der Basis.

Ebene der optischen Axen = Symmetrieebene.

Durch die Basis gesehen tritt eine Axe ca. 27° gegen die Normale zu dieser Fläche geneigt aus.

Die nahe Uebereinstimmung in der chemischen Zusammensetzung zwischen dem Ammoniumsalz und dem unter a) beschriebenen Kalium-

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 96, 113.

salz kommt auch in der Krystallform zum Ausdruck, wie eine kurze Beobachtung der angegebenen Daten lehrt. Eine vollständige Isomorphie scheint nicht vorzuliegen, denn die Uebereinstimmung in den Winkeln zwischen den bekannten isomorphen Kalium- und Ammoniumsalzen ist eine viel grössere, als im vorliegenden Fall.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

---

553. Heinrich Goldschmidt: Zur Kenntniss der Oxime.

(Eingegangen am 27. November.)

Vor mehr als zwei Jahren habe ich die Beobachtung gemacht, dass die Oximidoverbindungen gleich anderen hydroxylhaltigen Körpern im Stande sind, sich leicht mit Phenylisocyanat zu vereinigen. Hierbei bilden sich, wie vorauszusehen war, Phenylcarbaminsäureester der Oxime. So gab z. B. Benzaldoxim das Carbanilidobenzaldoxim,

$$C_6H_5.CH:NOCO.NH.C_6H_5 . C_6H_5.CHNOH + C_6H_5.NCO = C_6H_5.CH.NOCO.NH.C_6H_5.$$

Im Wintersemester 1887/88 habe ich zwei meiner Schüler, die HH. Dr. Walter Schulthess und Dr. Julius Strauss, diese Reaction näher untersuchen lassen und zwar sowohl bei den gewöhnlichen Aldoximen und Acetoximen als auch bei den Chinonoximen und Isonitrosoketonen. In den letzten Monaten habe ich auch die Einwirkung von Phenylisocyanat auf die isomeren Oxime des Benzils und Benzaldehyds studirt.

1. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Aldoxime und Acetoxime; von H. Goldschmidt und W. Schulthess.

a) Benzaldoxim.

Zu einer Lösung von Benzaldoxim (1 Molekül) in Benzol wurde Phenylcyanat (1 Molekül) zugesetzt. Das Gemisch erwärmte sich bedeutend. Zur Vollendung der Reaction wurde auf dem Wasserbad erwärmt und sodann das Benzol verdunstet. Die zurückbleibende weisse Masse lässt sich durch Umkrystallisiren aus Benzol, Alkohol oder Aether rein erhalten. Man gewinnt so schöne, seideglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136°. Der Analyse zufolge lag das Carbanilidobenzaldoxim, $C_6H_5.CHNOCONH.C_6H_5$, vor.

I. 0.1670 g Substanz gaben 0.4303 g Kohlensäure und 0.0786 g Wasser.

II. 0.150 g gaben 15.3 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 730 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
C	70.27	—	70.00 pCt.
H	5.22	—	5.00 »
N	—	11.46	11.67 »

Das Carbanilidobenzaldoxim zersetzte sich beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt unter lebhafter Gasentwicklung, während ein mit Krystallen durchsetztes Oel zurückblieb. Das Gas erwies sich als Kohlensäure, die Krystalle waren Diphenylharnstoff. Das Oel bestand zum grössten Theil aus Benzonitril, da es beim Verseifen mit alkoholischem Kali Benzoësäure ergab. Die Zersetzung ist demnach nach folgender Gleichung verlaufen:

$$2\,C_6H_5.CH:NOCONH.C_6H_5 = CO_2 + H_2O + 2\,C_6H_5.CN + (C_6H_5.NH)_2CO.$$

Wahrscheinlich ist zuerst der Körper in Benzaldoxim und Phenylcyanat zerfallen; letzteres hat dann wasserentziehend auf das Oxim gewirkt und es in das Nitril verwandelt. Das Wasser wandelt das Cyanat in Kohlensäure und Diphenylharnstoff um. Diese Zersetzung wurde auch bei den anderen Carbanilidoaldoximen beobachtet.

Beim Erwärmen mit alkoholischem Kali zerfiel das Carbanilidobenzaldoxim in Benzaldoxim und Phenylcarbaminsäureäthylester. Beim Kochen mit wässerigen Alkalien entstand Benzaldoxim und Anilin.

b) Anisaldoxim.

Ganz analog dem Benzaldoximderivat entsteht das **Carbanilidoanisaldoxim**, $C_6H_4<^{OCH_3\ (4)}_{CHNOCO.NH.C_6H_5\ (1)}$, aus Anisaldoxim und Phenylisocyanat. Aus Benzol umkrystallisirt bildet es lange, feine, verfilzte Nadeln, die bei 82° schmelzen.

0.1264 g gaben 11.7 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}O_2O_3$
N	10.29	10.37 pCt.

c) Salicylaldoxim.

Dieses Oxim vermag, da es eine Hydroxylgruppe im Kern enthält, mit 2 Molekülen Phenylcyanat zu reagiren. Das **Dicarbanilidosalicylaldoxim**, $C_6H_4<^{CHNO.CONH.C_6H_5\ (1)}_{OCONH.C_6H_5\ (2)}$, wird durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Benzol in kleinen, farblosen Schüppchen vom Schmelzpunkt 115° erhalten.

I. 0.1486 g gaben 0.3651 g Kohlensäure und 0.0675 g Wasser.

II. 0.1284 g gaben 12.7 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 730 mm Druck.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{21}H_{17}N_3O_4$
C	67.00	—	67.16 pCt.
H	5.03	—	4.53 »
N	—	11.56	11.20 »

d) Furfuraldoxim.

Das Product der Einwirkung von Phenylcyanat auf Furfuraldoxim, das Carbanilidofurfuraldoxim, $C_4H_3O.CHNO.CONH.C_6H_5$, stellt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol Nadeln vom Schmelzpunkt 138° vor.

0.1123 g gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 726 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{12}H_{10}N_2O_3$
N	12.33	12.17 pCt.

e) Acetoxim.

Acetoxim, $\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}>CNOH$, reagirt mit Phenylcyanat ähnlich den Aldoximen unter Erwärmung. Das Carbanilidoacetoxim, $(CH_3)_2CNO.CONH.C_6H_5$, krystallisirt aus Benzol in seideglänzenden Nadeln, die bei 108° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_2$
N	14.70	14.58 pCt.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt tritt Zersetzung ein. Unter Kohlensäureentwicklung bildet sich Diphenylharnstoff, während gleichzeitig kleine Mengen eines basisch riechenden Oels (vielleicht ein Aldin) entstehen. Da der Versuch nur mit einer kleinen Quantität unternommen wurde, unterblieb eine nähere Untersuchung.

f) Acetophenoxim.

Das Carbanilidoacetophenoxim, $\begin{matrix}C_6H_5\\CH_3\end{matrix}>CNOCONH.C_6H_5$, bildet weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 126°.

0.1624 g gaben 16.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 716 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_3$
N	10.97	11.02 pCt.

Beim Erhitzen der Verbindung über ihren Schmelzpunkt findet grösstentheils Spaltung in Acetophenoxim und Phenylcyanat statt. In geringer Menge bildet sich dabei auch Diphenylharnstoff.

g) Benzophenoxim.

Eine Lösung von Benzophenoxim (1 Molekül) in Benzol mit Phenylcyanat (1 Molekül) wird auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag

aus. Die aus Benzol umkrystallisirte Verbindung bildet mikroskopische weisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 176°. Nach der Analyse ist sie Carbanilidobenzophenoxim, $(C_6H_5)_2CNO.CONH.C_6H_5$.

0.1196 g gaben 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 701.5 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_2$
N	9.16	8.86 pCt.

Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt die Verbindung in Benzophenoxim und Phenylcyanat.

h) Carvoxim.

Das Additionsproduct von Rechtscarvoxim und Phenylcyanat bildet aus Benzol umkrystallisirt schöne, glänzende Prismen, die bei 130° schmelzen. Die Analyse bestätigte, dass Carbanilidocarvoxim, $C_{10}H_{14}:NOCO.NH.C_6H_5$, vorlag.

0.1447 g gaben 13.4 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 722 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_2$
N	10.19	9.86 pCt.

i) Isocarvoxim.

Das von H. Goldschmidt und E. Kisser [1]) aus Hydrobromcarvoxim dargestellte Isocarvoxim (Schmelzpunkt 142—143°) reagirt gleichfalls leicht mit Phenylcyanat unter Bildung von Carbanilidoisocarvoxim, $C_{10}H_{14}:NOCONH.C_6H_5$. Dies aus Benzol umkrystallisirte Reactionsproduct stellt kleine, zu Büscheln vereinigte Nadeln vor und schmilzt bei 150°.

0.1483 g gaben 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 724 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{20}N_2O_2$
N	10.03	9.86 pCt.

k) Camphoroxim.

Dieses Oxim, das sonst so leicht unter Wasserabspaltung in das Nitril der Campholensäure, $C_9H_{15}.CN$, übergeht, vermag trotz der wasserentziehenden Wirkung des Phenylcyanats mit dieser Verbindung in normaler Weise zu reagiren. Die beiden Körper vereinigen sich unter Erwärmung zum Carbanilidocamphoroxim, $C_{10}H_{16}:NOCONH.C_6H_5$. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Benzol bildet der Körper farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln vom Schmelzpunkt 94°.

0.1242 g gaben 10.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 722 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{22}N_2O_2$
N	9.97	9.79 pCt.

[1]) Diese Berichte XX, 2073.

Beim Erhitzen der Verbindung auf 120—130° zersetzt sie sich unter Entwicklung von Kohlensäure. Gleichzeitig bilden sich Diphenylharnstoff und Campholensäurenitril. Die Reaction geht nach folgender Gleichung vor sich:

$$2\,C_{10}H_{16}:NOCO\,.\,NH\,.\,C_6H_5 = 2\,C_9H_{15}\,.\,CN + CO(NH\,.\,C_6H_5)_2 + CO_2 + H_2O.$$

Von Aldoximen der Fettreihe haben wir das Propionaldoxim und das Valeraldoxim auf ihr Verhalten gegen Phenylcyanat untersucht. Diese Oxime reagiren damit unter starker Erwärmung, das Reactionsproduct bestand aber in beiden Fällen aus einer zähen Flüssigkeit, die sich nicht weiter reinigen liess und nach wochenlangem Stehen Krystalle von Diphenylharnstoff absetzte. Ferner wurde nachgewiesen, dass auch Mesityloxim mit dem Cyanat reagirt. Auch in diesem Falle war das Reactionsproduct ein Oel.

2. Einwirkung von Phenylisocyanat auf Chinonoxime und Isonitrosoketone; von H. Goldschmidt und Julius Strauss.

a) Benzochinonoxim.

Die Lösungen von Benzochinonoxim und Phenylcyanat (gleiche Moleküle) in Benzol wurden vereinigt und die Mischung gelinde erwärmt. Bald schieden sich dunkle Krystalle ab, die durch Umkrystallisiren aus Benzol unter Zuhülfenahme von Thierkohle gereinigt wurden. So wurden kurze gelbe Prismen erhalten, die sich bei ca. 110° bräunten und bei ca. 160° zersetzt waren, ohne vorher zu schmelzen.

Der neue Körper war

Carbanilidochinonoxim, $C_6H_4\begin{cases}O\\NOCONH\,.\,C_6H_5\end{cases}$.

0.146 g gaben 0.3422 g Kohlensäure und 0.051 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_3$
C	63.92	64.46 pCt.
H	3.88	4.13 »

Der Körper zersetzt sich, wie auch die übrigen Carbanilidochinonoxime, schon beim Kochen mit Alkohol unter Rückbildung des Chinonoxims. Beim Uebergiessen mit Alkalien löst er sich auf unter Zerfall in Chinonoxim, Anilin und Kohlensäure:

$$C_6H_4\begin{cases}O\\NO\,.\,CONH\,.\,C_6H_5\end{cases} + 3\,NaOH = C_6H_4\begin{cases}O\\NONa\end{cases} + C_6H_5\,.\,NH_2 + Na_2CO_3 + H_2O.$$

Die anderen Glieder dieser Körperklasse zeigen gegen Alkalien dasselbe Verhalten.

b) Thymochinonoxim.

Das aus Benzol umkrystallisirte Carbanilidothymochinonoxim, $C_{10}H_{12}\begin{cases}O\\NOCO\,.\,NH\,.\,C_6H_5\end{cases}$, bildet lange, gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 131—132°.

0.1174 g gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 9° und 730 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2O_3$
N	9.39	9.43 pCt.

c) α-Naphtochinonoxim.

Das Carbanilido-α-Naphtochinonoxim,

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\,\alpha\\NO\,.\,CONH\,.\,C_6H_5\,\alpha'\end{cases}$$

bildet gelbe Prismen, die sich bei ca. 160° dunkel färben und bei 170° schmelzen.

0.1134 g gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 722 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$
N	9.34	9.59 pCt.

d) β-Naphtochinon-β-oxim.

Das Carbanilido-β-Naphtochinon-β-oxim,

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\,\alpha\\NO\,.\,CO\,.\,NHC_6H_5\,\beta'\end{cases}$$

wird aus Phenylcyanat und β-Naphtochinon-β-oxim (β-Nitroso-α-naphtol) bereitet. Aus Benzol umkrystallisirt bildet es grüngelbe, mikroskopische Prismen, die sich bei 119—120° zersetzen. Die Verbindung enthält Krystallbenzol. Vor der Analyse wurde sie bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet.

0.0987 g gaben 8.9 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$
N	9.85	9.59 pCt.

e) β-Naphtochinon-α-oxim.

Das Carbanilido-β-Naphtochinon-α-oxim,

$$C_{10}H_6\begin{cases}O\,\beta\\NO\,.\,CONH\,.\,C_6H_5\,\alpha'\end{cases}$$

(aus dem sogen. α-Nitroso-β-Naphtol) bildet im reinen Zustande gelbe, feine, verfilzte Nädelchen, die bei 126—128° schmelzen.

I. 0.1462 g gaben 0.3762 g Kohlensäure und 0.0575 g Wasser.
II. 0.1608 g gaben 13.6 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 733 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O_3$
C	70.18	—	69.86 pCt.
H	4.37	—	4.11 »
N	—	9.63	9.59 »

f) β-Naphtochinondioxim.

Wird β-Naphtochinondioxim, $C_{10}H_6\begin{cases}NOH\alpha\\NOH\beta\end{cases}$, (1 Mol.) in Benzollösung mit Phenylcyanat (2 Mol.) behandelt, so scheidet sich nach kurzem Erwärmen ein Niederschlag aus, während die anfangs braune Flüssigkeit sich entfärbt. Der Niederschlag erwies sich als reiner Diphenylharnstoff, aus der Lösung wurde ein bei 78° schmelzender farbloser Körper gewonnen, der durch die Analyse als das β-Naphtochinondioximanhydrid, $C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}>O$ [1]) erkannt wurde.

0.1156 g gaben 17.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 714 mm Druck.

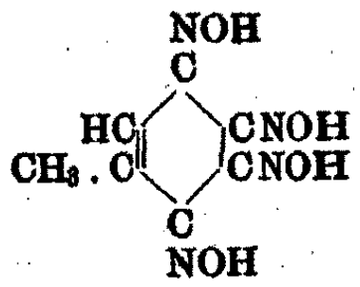
	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_6N_2O$
N	16.36	16.47 pCt.

In diesem Fall ist also kein Phenylcarbaminsäureester entstanden, sondern das Cyanat hat dem Dioxim lediglich Wasser entzogen und dabei die Zersetzung erlitten, die es bei Berührung mit Wasser erfährt.

$$C_{10}H_6\begin{cases}NOH\\NOH\end{cases} + 2C_6H_5.NCO = C_{10}H_6\begin{cases}N\\N\end{cases}>O + CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + CO_2$$

g) Toludichinoyltetroxim.

In ähnlicher Weise verhält sich das Toludichinoyltetroxim, $CH_3.C_6H(NOH)_4$ [2]), dem nach den Untersuchungen von v. Kostanecki [3]) die Formel



zugeschrieben werden muss. Bei der Einwirkung von Phenylcyanat geht es in das Anhydrid $CH_3.C_6H\begin{cases}N\\N\end{cases}>O\begin{cases}N\\N\end{cases}>O$ [4]) über, während sich Diphenylharnstoff abscheidet.

$$CH_3.C_6H_4\begin{cases}NOH\\NOH\\NOH\\NOH\end{cases} + 4C_6H_5.NCO$$

$$= CH_3.C_6H\begin{cases}N\\N\end{cases}>O\begin{cases}N\\N\end{cases}>O + 2CO\begin{cases}NH.C_6H_5\\NH.C_6H_5\end{cases} + 2CO_2$$

---

[1]) H. Goldschmidt, diese Berichte XVII, 214.
[2]) H. Goldschmidt und J. Strauss, diese Berichte XX, 1607.
[3]) Diese Berichte XX, 3133.
[4]) H. Goldschmidt und J. Strauss, l. c.

b) Isonitrosomethylbutylketon.

Da uns von diesem Keton grössere Mengen zur Verfügung standen, wurde das Verhalten der Isonitrosoketone gegen Phenylcyanat an dieser Verbindung studirt. Gleiche Moleküle des Isonitrosoketons und des Cyanats wurden in Benzollösung erwärmt. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterblieben weisse Tafeln vom Schmelzpunkt 92—93°. In ihnen lag das Carbanilidoisonitrosomethylbutylketon, $\begin{matrix}CH_3 . CO\\ CH_3 . CH_2 . CH_2\end{matrix}\!>\!C = NO . CONH . C_6H_5$, vor.

I. 0.1234 g gaben 0.2818 g Kohlensäure und 0.0719 g Wasser.
II. 0.0921 g gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 709 mm Druck.

	Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{13}H_{16}N_2O_3$
C	62.28	—	62.90 pCt.
H	6.47	—	6.45 »
N	—	11.21	11.29 »

Wird die Verbindung in Alkohol, gegen den sie weit beständiger ist, als die Carbanilidochinonoxime, gelöst, und mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt, so erhält man beim Abkühlen lange, weisse Nadeln eines neuen Körpers. Nach dem Umkrystallisiren aus Benzol wird er in weissen Tafeln vom Schmelzpunkt 129—131° gewonnen.

Er ist der Bildungsweise und der Analyse zufolge Monocarbanilidomethylpropylglyoxim, $\begin{matrix}CH_3 . C : NOH\\ C_3H_7 . C : NO . CONH . C_6H_5\end{matrix}$

0.0833 g gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 714 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_{17}N_3O_3$
N	15.87	15.97 pCt.

i) Methylpropylglyoxim.

Während Phenylcyanat auf β-Naphtochinondioxim und verwandte Körper nur wasserentziehend wirkt, reagirt es mit dem ähnlich constituirten Methylpropylglyoxim, $\begin{matrix}CH_3 . CNOH\\ C_3H_7 CNOH\end{matrix}$ [1], in normaler Weise. Hierbei entsteht das Dicarbanilidomethylpropylglyoxim,

$CH_3 . CNOCONH . C_6H_5$
$C_3H_7 . CNOCONH . C_6H_5$

Dieser Körper bildet perlmutterglänzende Blättchen, die bei 164—170° unter Zersetzung schmelzen und in Benzol selbst in der Wärme sehr schwer löslich sind.

0.0987 g gaben 13.3 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{20}H_{22}N_4O_4$
N	14.58	14.66 pCt.

[1] Schramm, diese Berichte XVI, 2185.

3. Ueber die isomeren Oxime.

Vor mehr als sechs Jahren habe ich gezeigt, dass neben dem von V. Meyer und mir gefundenen Benzildioxim vom Schmp. 237° noch ein zweites vom Schmp. 206° existirt [1]). Dieser Fall von Isomerie in der Gruppe der Oxime stand längere Zeit vereinzelt da, bis E. Beckmann [2]) entdeckte, dass auch das Benzaldoxim in zwei Modificationen vorkommt. Seitdem K. Auwers und V. Meyer ihre Untersuchungen über die Benziloxime begonnen haben, ist die Zahl der isomeren Oxime erheblich vermehrt worden. Vom Benzil allein kennt man gegenwärtig zwei isomere Monoxime und drei Dioxime.

Was nun die Ursache dieser Isomeriefälle anbelangt, so nimmt man heute mit Beckmann [3]) an, die Isomerie der Benzaldoxime beruhe auf verschiedener Structur derselben. Dem Benzaldoxim wird die Formel $C_6H_5.CH:NOH$ zugetheilt, dem Isobenzaldoxim die Formel $C_6H_5.CH\begin{cases}NH\\O\end{cases}$. Für die Isomerie der Benziloxime ist diese Erklärungsweise nicht zulässig, wie erst vor kurzem namentlich durch die Arbeit von Auwers und Dittrich [4]) nachgewiesen wurde. Auwers und Meyer nehmen vielmehr an, die Benziloxime seien stereochemisch isomer.

Die so glatt verlaufende Einwirkung des Phenylisocyanats auf die Oxime, die in den ersten Theilen der vorliegenden Abhandlung besprochen ist, schien mir ein passendes Mittel, um irgend welche Structurverschiedenheiten bei den isomeren Gliedern dieser Körperklassen aufzudecken. Man ist beim Arbeiten mit diesem Körper sicher, den umlagernden Einfluss des Wassers, welcher bei den gewöhnlichen Methoden der Constitutionsbestimmung so oft unrichtige Resultate veranlasst, vollständig eliminirt zu haben. Seit mehreren Jahren mit der Constitutionsbestimmung tautomer reagirender Körper beschäftigt, habe ich fortwährend Gelegenheit zu beobachten, wie man unter Benutzung des Phenylcyanats zu eindeutigen Resultaten gelangt, wo die sonst üblichen Methoden, Alkylirungen, Acetylirungen etc. völlig versagen. Ich verweise diesbezüglich auf den schon veröffentlichten Theil meiner Untersuchungen, die Diazoamidokörper betreffend [5]). Von diesem Gesichtspunkt ausgehend habe ich die sämmtlichen Benzilmonoxime, sowie das Isobenzaldoxim der Einwirkung von Phenylcyanat unterworfen.

---

[1]) Diese Berichte XVI, 2176.
[2]) Diese Berichte XX, 2766.
[3]) Diese Berichte XXII, 537, 705, 1531.
[4]) Diese Berichte XXII, 1996.
[5]) H. Goldschmidt und J. Holm, diese Berichte XXI, 1016; H. Goldschmidt und E. Molinari, diese Berichte XXI, 2557.

a) α-Benzilmonoxim.

α-Benzilmonoxim (Schmp. 136°) wurde in Benzollösung mit der äquivalenten Menge Phenylcyanat gelinde erwärmt. Beim Erkalten schieden sich kleine glänzende Prismen aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei 144° schmolzen. Der Körper war Carbanilido-α-Benzilmonoxim, $\frac{C_6H_5 . CO}{C_6H_5 . C : NOCONH . C_6H_5}$.

0.1497 g gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 15.5° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O_3$
N	8.28	8.14 pCt.

Beim Stehen im Licht färbt sich die Verbindung oberflächlich gelb. Beim gelinden Erwärmen mit ganz verdünnten alkalischen Flüssigkeiten, wird sie sofort in Anilin und das α-Monoxim gespalten.

b) γ-Benzilmonoxim [1]).

Das bei 114° schmelzende γ-Monoxim reagirt ebenfalls mit grösster Leichtigkeit mit Phenylcyanat. Das Einwirkungsproduct krystallisirt aus Benzollösungen gleich dem Monoxim selbst mit ½ Molekül Benzol. Dem so erhaltenen Carbanilido-γ-Benzilmonoxim kommt demnach die Formel zu: $\frac{C_6H_5 . CO}{C_6H_5 . CNOCONH . C_6H_5} + \frac{1}{2} C_6H_6$.

I. 0.2727 g gaben 18.8 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 716 mm Druck.
II. 0.1345 g gaben 9 ccm bei 14.5° und 715 mm Druck.
III. 0.2559 g verloren beim Trocknen bei 100° 0.0269 g Benzol.
IV. 0.4013 g verloren 0.0427 g Benzol.

	Gefunden				Berechnet
	I.	II.	III.	IV.	für $C_{21}H_{16}N_2O_3 + \frac{1}{2}C_6H_6$
N	7.59	7.38	—	—	7.36 pCt.
C_6H_6	—	—	10.51	10.64	10.18 »

Das Benzol ist in dieser Verbindung so fest gebunden, dass es bei stundenlangem Liegen im Vacuum nicht entfernt wird. Erst bei 100° entweicht es.

Die Analyse eines benzolfreien Productes gab folgendes Resultat:
0.3289 g gaben 25.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 718 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{21}H_{16}N_2O_3$
N	8.23	8.14 pCt.

Das Carbanilido-γ-Benzilmonoxim krystallisirt in glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 143°. Wie das Isomere der α-Reihe wird es vom Licht gelb gefärbt. Beim Kochen mit Alkalien verhält es sich gleichfalls diesem ähnlich. In kürzester Zeit wird das γ-Monoxim unter Anilinabspaltung regenerirt.

---

[1]) K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXII, 543.

c) *α*-Benzildioxim.

Da dieses Dioxim in Benzol sehr wenig löslich ist, so wird es darin nur suspendirt, und dann das Phenylcyanat (2 Mol.) zugesetzt, worauf man ungefähr eine Stunde lang kocht. Man erkennt die erfolgte Einwirkung schon daran, dass die in der Flüssigkeit schwimmenden Krystalle voluminös werden und der Geruch nach dem Isocyanat verschwindet. Das mit Benzol ausgekochte Product ist analysenrein.

Das Dicarbanilido-*α*-Benzildioxim, $\begin{matrix} C_6H_5.CNOCONH.C_6H_5 \\ C_6H_5.CNOCONH.C_6H_5 \end{matrix}$, stellt, so gewonnen, weisse Schüppchen vor, welche unter dem Mikroskop als farblose, längliche Tafeln erscheinen. Schmelzpunkt 180°.

0.1616 g gaben 17.6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}N_4O_4$
N	11.61	11.71 pCt.

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln schwer löslich. Verdünnte Alkalien spalten sie schon bei gelindem Erwärmen unter Regenerirung von *α*-Benzildioxim.

d) *β*-Benzildioxim.

Diese Verbindung lässt sich besonders leicht rein darstellen, wenn man das *α*-Dioxim mit Benzol auf 180° erhitzt.

Mit Phenylcyanat behandelt liefert es das Dicarbanilido-*β*-Benzildioxim, $\begin{matrix} C_6H_5.C:NOCONH.C_6H_5 \\ C_6H_5.\dot{C}:NOCONH.C_6H_5 \end{matrix}$. Dieses wird aus Benzol in kleinen Prismen, aus Alkohol in grösseren Krystallen vom nicht ganz scharfen Schmelzpunkt 187° erhalten.

I. 0.1596 g gaben 17.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 720 mm Druck.
II. 0.2026 g gaben 21.6 ccm Stickstoff bei 20.5° und 720 mm Druck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{28}H_{22}NO_4$
	I.	II.	
N	11.66	11.51	11.71 pCt.

Gegenüber Alkalien zeigt die Verbindung dasselbe Verhalten, wie die übrigen Carbanilidobenziloxime. Sie wird mit grösster Leichtigkeit gespalten.

e) *γ*-Benzildioxim.

Das nach der Vorschrift von K. Auwers und V. Meyer[1]) bereitete Präparat reagirte in Benzollösung sehr leicht mit Phenylcyanat.

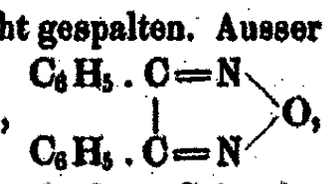
Das Dicarbanilido-*γ*-Benzildioxim, $\begin{matrix} C_6H_5.C{=}NOCONH.C_6H_5 \\ | \\ C_6H_5.C{=}NOCONHC_6H_5 \end{matrix}$, bildet weisse Nadeln, die bei ca. 175° schmelzen. Es krystallisirt mit

[1]) Diese Berichte XXII, 705.

Krystallbenzol. Zwei Bestimmungen ergaben 17.6 und 18.5 pCt. Benzol. Die Analyse des bei 100° getrockneten Körpers gab folgendes Resultat:

0.1644 g gaben 18 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{28}H_{22}N_4O_4$
N	11.85	11.71 pCt.

Auch diese Verbindung wird durch Alkalien leicht gespalten. Ausser Anilin entsteht hierbei das Benzildioximanhydrid,  , das an seiner charakteristischen Krystallform und dem Schmelzpunkt 94° erkannt wurde. (Vergl. Auwers und Meyer, diese Berichte XXII, 715.)

Diese Untersuchung der Benziloxime hat also ergeben, dass sie alle in normaler Weise mit Phenylcyanat reagiren. Soviel Oximidogruppen im Molekül vorhanden sind, soviel Moleküle Cyanat werden gebunden. In der Festigkeit dieser Bindung konnten Unterschiede nicht beobachtet werden. Hiermit ist eine neue Bestätigung für die von Auwers und Meyer aufgestellte Ansicht geliefert, dass in den Benziloximen die Oximidogruppen völlig gleichartig sind.

f) Isobenzaldoxim.

Wird zu einer ätherischen Lösung von Isobenzaldoxim (1 Mol.) Phenylcyanat (1 Mol.) zugesetzt, so fällt sofort ein voluminöser weisser Niederschlag aus. Wird dieser rasch abfiltrirt und aus kaltem Aether umkrystallisirt, so erhält man kleine durchsichtige, anscheinend quadratische Täfelchen, die bei 94° unter Gasentwickelung schmelzen. Aus Benzol krystallisirt der Körper in farblosen, drusenförmig angeordneten Nadeln. Der Analyse zufolge ist Carbanilidoisobenzaldoxim entstanden.

0.2178 g gaben 22.3 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 731 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
N	11.89	11.67 pCt.

Das Carbanilidoisobenzaldoxim wird von Alkalien ungemein leicht zersetzt, viel rascher, als das isomere Carbanilidobenzaldoxim. Man braucht den Körper nur mit ganz verdünnter Natronlauge wenige Stunden stehen zu lassen, um zu beobachten, wie sich nach und nach Alles bis auf wenige Krystalle löst. Diese Krystalle erwiesen sich durch ihren Schmelzpunkt als Diphenylharnstoff. Beim Extrahiren der Lösung mit Aether erhält man Anilin und etwas Isobenzaldoxim. Die Hauptmasse des regenerirten Isobenzaldoxims ist aber in der Natronlauge gelöst und kann daraus mittelst Kohlensäure gefällt werden.

Diese leichte Veränderlichkeit steht nicht im Einklang mit der Formel $C_6H_5.CH\begin{cases}N.CONHC_6H_5\\ |\\ O\end{cases}$, welche dem Körper zukommen muss, wenn Beckmann's Isobenzaldoximformel $C_6H_5.CH\begin{cases}NH\\ |\\ O\end{cases}$ richtig ist. Der Körper wäre danach eine Art Harnstoff, und als solcher müsste er gegen Alkalien beständiger sein, als das Carbanilidobenzaldoxim, welches ein Phenylcarbaminsäureester ist. Völlig unwahrscheinlich wird die oben angegebene Formel aber durch die Eigenschaft des Carbanilidoisobenzaldoxims, sich mit der grössten Leichtigkeit in das Isomere umzuwandeln. Werden durch eine kalt gesättigte Benzollösung des Körpers einige Gasblasen von Chlorwasserstoff geleitet, so beginnt eine schwache Abscheidung von Krystallen. Diese erwiesen sich als Carbanilidobenzaldoxim, das in Benzol etwas schwerer löslich ist, als das Isomere. Wird die filtrirte Flüssigkeit im Vacuum rasch eingedunstet, so zeigt es sich, dass auch die zurückbleibenden Krystalle vollständig aus Carbanilidobenzaldoxim vom richtigen Schmelzpunkt 135—136° bestehen. Eine Probe davon wurde abgepresst und ohne weitere Reinigung analysirt. Sie erwies sich als völlig rein.

0.1745 g gaben 18.1 ccm feuchten Stickstoff bei 14.5° und 731 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_2$
N	11.70	11.67 pCt.

So ist demnach eine Spur Salzsäure im Stande, die ganze Menge Carbanilidoisobenzaldoxim momentan umzulagern. Diese Umwandlung kann übrigens auch durch eine Spur Phenylcyanat bewirkt werden. Lässt man bei der Bereitung des Körpers den oben beschriebenen Niederschlag einige Zeit in der Flüssigkeit, so verschwindet er bei Anwesenheit von überschüssigem Cyanat bald; nach und nach scheiden sich die für das Benzaldoximderivat charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkt 135—136° aus.

Diese Fähigkeit, in das Isomere überzugehen, ist unter Annahme der Beckmann'schen Formel nicht zu erklären. Es ist nicht gut denkbar, dass die Verbindung $C_6H_5.CH\begin{cases}N.CONH.C_6H_5\\ |\\ O\end{cases}$ so glatt in den Körper $C_6H_5.CHNOCONH.C_6H_5$ übergeht. Vielmehr ist man gezwungen, die unbekannte Ursache der Isomerie vorläufig ausser Acht lassend, dem Isobenzaldoximderivat gleichfalls die Formel $C_6H_5.CHNOCONH.C_6H_5$ zuzuschreiben und dem Isobenzaldoxim die Formel $C_6H_5.CHNOH$. Durch Beckmann's Beweisführung ist nur festgestellt, dass der Benzyläther des Isobenzaldoxims die Formel $C_6H_5.CH\begin{cases}N.C_7H_7\\ |\\ O\end{cases}$ besitzt. Auf die Formel des Isobenzaldoxims

selbst können wir nicht schliessen. Dass Umlagerungen bei den Alkylirungen der Benzaldoxime vorkommen, hat Beckmann selbst gezeigt. Wenn er beim Alkyliren des Isokörpers gleichzeitig Aether von den Formeln $C_6H_5.CHNOX$ und $C_6H_5.CH<\begin{matrix}NX\\|\\O\end{matrix}$ erhält, so kann der eine Körper mit ebenso viel Recht als Umlagerungsproduct angesehen werden, wie der andere. So ungemein verdienstvoll Beckmann's schöne Untersuchungen auch sind, eine Aufklärung der Isomerie der Benzaldoxime haben sie uns noch nicht gebracht. Es ist dies wieder ein Beweis dafür, dass Reactionen, die nicht bei Abschluss von Wasser verlaufen, zu derartigen Constitutionsbestimmungen nicht verwendbar sind.

Nach dem oben Entwickelten fällt der Unterschied, den man zwischen der Isomerie der Benzaldoxime einerseits und der Benziloxime andererseits gemacht hat, fort. Man hat keinen Grund mehr, bei den beiden Klassen isomerer Oxime verschiedene Ursachen der Isomerie anzunehmen. Was diese Ursache aber ist, lässt sich jetzt wohl noch nicht sagen. Vielleicht liegt thatsächlich eine Art von stereochemischer Isomerie vor, die jedoch durch die beiden bekannt gewordenen Hypothesen ihre Deutung nicht findet.

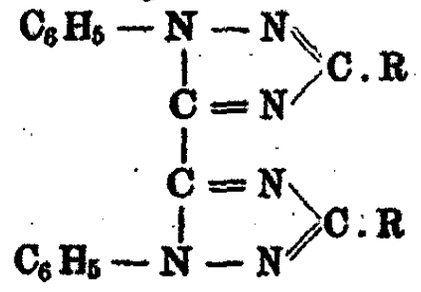
Zürich. Chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

---

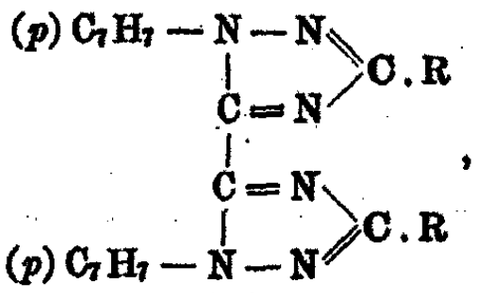
554. J. A. Bladin: Ueber einige neue Ditriazolverbindungen.

(Eingegangen am 28. November.)

Vor einiger Zeit habe ich das Bisphenylmethyltriazol beschrieben [1]). Um die Ditriazolverbindungen näher kennen zu lernen, habe ich nun einige Homologe dieser Verbindung dargestellt. Aus den Untersuchungen ist hervorgegangen, dass Propionsäureanhydrid und Benzoylchlorid auf gleiche Weise wie Essigsäureanhydrid auf das Cyanphenylhydrazin einwirken, und dass auch das Cyan-*p*-tolylhydrazin mit diesen Agentien Ditriazolverbindungen giebt. Die von mir dargestellten Ditriazolverbindungen haben die Constitution:



resp.



[1]) Diese Berichte XXI, 3063.

wo $R = CH_3$, C_2H_5 oder C_6H_5 ist. Diese Formeln werden unten der Raumersparniss wegen $(C_6H_5 . C_2N_3 . R)_2$ resp. $(C_7H_7 . C_2N_3 . R)_2$ geschrieben.

Bisphenyläthyltriazol, $(C_6H_5 . C_2N_3 . C_2H_5)_2$.

Cyanphenylhydrazin wurde einige Minuten mit überschüssigem Propionsäureanhydrid gekocht und die Lösung dann in Wasser gegossen, wobei das Oel beim Umrühren bald zu einer gelben Masse erstarrte. Die Verbindung wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Lufttrockene Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	69.8	69.6 pCt.
H_{20}	20	5.8	5.6 »
N_6	84	24.4	24.8 »
	344	100.0	

Der Körper krystallisirt aus Alkohol, worin er leicht löslich ist, in oft zu Ballen vereinigten Prismen vom Schmelzpunkt 186.5—187° C. In Wasser ist er unlöslich. Er ist eine schwache Base.

Das Hydrochlorat, $C_{20}H_{20}N_6 . 2HCl$, wurde durch Zusatz des doppelten Volums rauchender Salzsäure zu einer warmen, concentrirten Alkohollösung der Base dargestellt. Das Salz scheidet sich nur langsam in mikroskopischen Prismen ab. Ueber Kali getrocknet, ist es wasserfrei. Von Wasser wird es zersetzt.

	Ber. für $C_{20}H_{20}N_6 . 2HCl$	Gefunden
$2HCl$	17.5	17.6 pCt.

Das Chloroplatinat bildet orangegelbe Prismen, die jedoch leicht zersetzt werden.

Bisdiphenyltriazol, $(C_6H_5 . C_2N_3 . C_6H_5)_2$.

Cyanphenylhydrazin wurde mit Benzoylchlorid im Ueberschusse erwärmt. Bei gewöhnlicher Temperatur trat keine Einwirkung ein, beim Erwärmen aber löste sich alles leicht unter starker Chlorwasserstoffentwicklung. Die Lösung wurde dann ca. 5 Minuten gekocht und darauf in Kalilauge gegossen. Aus dem braunen Oel schied sich allmählich ein fester Körper aus, der ausgepresst und einige Male aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Aus Alkohol krystallisirt, enthält die Verbindung 2 Moleküle Krystallwasser, die bei 100° C. entweichen.

	Berechnet		Gefunden
C_{28}	336	76.4	75.9 pCt.
H_{20}	20	4.5	5.1 »
N_6	84	19.1	19.3 »
	440	100.0	

Eine Wasserbestimmung gab 7.9 pCt.; berechnet für $C_{36}H_{30}N_6 + 2H_2O$ = 7.6 pCt.

Die Verbindung ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in farblosen, feinen Nadeln; sehr schwer löslich in Aether, unlöslich in Wasser. Schmelzpunkt 257—258° C. Sie ist eine äusserst schwache Base.

Bis-*p*-tolylmethyltriazol, $(C_7H_7 . C_2N_3 . CH_3)_2$.

Cyan-*p*-tolylhydrazin [1]) wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid während einiger Minuten stark gekocht und die braune Lösung in Wasser (oder Sodalösung) gegossen, wobei das braune Oel leicht zu einer gelben Masse erstarrte, die wiederholt aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Lufttrockene Substanz wurde analysirt.

	Berechnet		Gefunden
C_{20}	240	69.8	69.4 pCt.
H_{20}	20	5.8	6.5 »
N_6	84	24.4	24.8 »
	344	100.0	

Der Körper ist in Alkohol ziemlich löslich, in Benzol schwer löslich und in Wasser unlöslich. Schmelzpunkt 259—260° C. Aus Alkohol krystallisirt derselbe in langen, glänzenden, prismatischen Nadeln, die sogar nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol eine etwas bräunliche Farbe besassen.

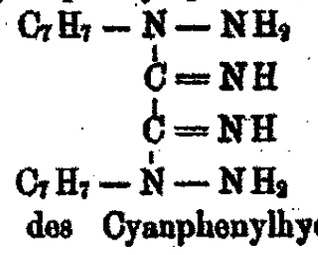
Das Hydrochlorat ist leicht löslich.

Bis-*p*-tolyläthyltriazol, $(C_7H_7 . C_2N_3 . C_2H_5)_2$.

Diese Verbindung wurde auf dieselbe Weise wie das Bis-*p*-tolylmethyltriazol durch Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf das

---

[1]) Cyan-*p*-tolylhydrazin ist nicht vorher dargestellt worden; es wurde auf folgende Weise erhalten: Cyan wurde in eine concentrirte alkoholische Lösung des *p*-Tolylhydrazins so lange eingeleitet, bis die Lösung dunkelbraun gefärbt zu werden anfing. Nach einigen Tagen hatten sich Krystalle aus der Lösung ausgeschieden, die abfiltrirt und mit Alkohol gewaschen wurden. Auf diese Weise wurde die Verbindung als ein chocoladebraunes Pulver erhalten, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich war, weshalb der Körper nicht weiter gereinigt wurde. Es unterliegt jedoch keinem Zweifel, dass wirklich der Körper Cyan-*p*-tolylhydrazin,



war. (Vergl. die Bildung des Cyanphenylhydrazins: Journ. für pract. Chem. [2] 35, 513.)

Cyan-*p*-tolylhydrazin erhalten. Sie wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Benzol gereinigt.

	Berechnet		Gefunden
C_{22}	264	71.0	— pCt.
H_{24}	24	6.4	— »
N_6	84	22.6	22.8 »
	372	100.0	

Bis-*p*-tolyläthyltriazol ist leicht löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser. Aus Benzol krystallisirt dasselbe in kleinen, farblosen Ballen, aus Alkohol in federartigen, harten Krystallaggregaten. Schmelzpunkt 202—203° C.

Bis-*p*-tolylphenyltriazol, $(C_7H_7 . C_2N_3 . C_6H_5)_2$.

Cyan-*p*-tolylhydrazin wurde mit Benzoylchlorid im Ueberschusse erwärmt, wobei dasselbe sich unter starker Chlorwasserstoffentwickelung löste. Die Lösung wurde dann einige Minuten gekocht, darauf in Kalilauge gegossen und im Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören. Das dabei erhaltene braune Oel wurde in Aether aufgenommen, aber bald schied sich aus der Aetherlösung ein gelbliches Pulver aus, das aus Alkohol und Benzol umkrystallisirt wurde. Aus Alkohol krystallisirt, enthält der Körper, gleich wie das Bisdiphenyltriazol, 2 Mol. Krystallwasser, aus Benzol krystallisirt er dagegen mit 1 Mol. Krystallbenzol, die bei 100° C. entweichen. Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab.

	Berechnet		Gefunden
C_{30}	360	76.9	— pCt.
H_{24}	24	5.1	— »
N_6	84	18.0	18.5 »
	468	100.0	

Eine Wasserbestimmung gab 7.3 pCt.; berechnet für $C_{30}H_{24}N_6 + 2H_2O$: 7.1 pCt.

Die Benzolbestimmung gab 13.9 pCt.; berechnet für $C_{30}H_{24}N_6 + C_6H_6$: 14.3 pCt.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und krystallisirt daraus in Form eines farblosen Pulvers, das aus mikroskopischen, platten Nädelchen besteht; in Benzol ist er ziemlich löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in kleinen Blättchen; unlöslich in Wasser. Er schmilzt bei etwa 300° C. Er ist eine äusserst schwache Base.

Upsala. Universitätslaboratorium, im November 1889.

555. C. Scheibler und H. Mittelmeier: Zur Kenntniss der Melitriose und der Melibiose.

(II. Mittheilung.)

[Eingegangen am 27. November; mitgetheilt in der Sitzung vom 11. November von Hrn. Scheibler.]

In der Sitzung vom 25. Juni d. J.[1]) haben wir mitgetheilt, dass es uns gelungen ist, die Hydrolyse der Melitriose mittelst Säuren in zwei Phasen auszuführen. In der ersten Phase wird von dem Melitriosemolekül, das durch Zusammentritt von Galactose, Dextrose und Lävulose unter Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden gedacht werden kann, nur Lävulose unter Aufnahme eines Moleküls Wasser abgespalten, während Dextrose und Galactose verbunden bleiben und eine Diglycose bilden, welche wir Melibiose genannt haben. In zweiter Phase erst wird auch die Melibiose durch längere und stärkere Einwirkung der Inversionssäure unter Aufnahme eines weiteren Moleküls Wasser in Dextrose und Galactose zerlegt.

Dreieinhalb Monate nach unserer ersten Mittheilung veröffentlichte Tollens eine Arbeit[2]), nach welcher er ebenfalls schwach invertirte Melitriose mit dem Fischer'schen Reagenz (essigsaures Phenylhydrazin) untersuchte. Er fand jedoch nur das aus Lävulose entstehende Phenylglucosazon, während ihm das in reichlicher Menge entstehende Melibiosazon entgangen ist.

In derselben Abhandlung spricht sich Tollens dagegen aus, dass an Stelle des (aus einer unrichtigen Vorstellung entstandenen) Namens Raffinose der ursprüngliche Name Melitose, bezw. Melitriose, gebraucht werden müsse, denn nach neueren Mittheilungen Berthelot's[3]) sei dessen Melitose eine Verbindung von Raffinose mit Eucalyn.

In diesem Falle müsste Tollens vor allem die eigenen Resultate einer früheren Arbeit[4]) widerrufen, nach welcher die Raffinose aus Melasse, der Zucker aus Baumwollsamenmehl und der aus Eucalyptusmanna drei identische Substanzen sind und das Eucalyn als gährungsunfähige Glycose zu streichen ist.

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass Berthelot's Melitose in der That identisch ist mit Raffinose und dass die von der unsrigen verschiedene Auffassung Berthelot's durch irrthümliche Deutung einer richtig beobachteten Thatsache entstanden ist. Die Widerlegung

---

[1]) Diese Berichte 1889, XXII, 1678.

[2]) Zeitschrift des Vereines für die Rübenzucker-Industrie des deutschen Reiches 1889, S. 894.

[3]) Compt. rend. t. 108, S. 533.

[4]) Annalen der Chemie und Pharmacie 232, 204.

der irrthümlichen Auffassungen Berthelot's ist um so mehr angezeigt, als dieselben in die meisten Lehr- und Handbücher der organischen Chemie übergegangen sind.

Im Jahre 1855 beschrieb Berthelot [1]) die Eigenschaften des aus Eucalyptusmanna erhaltenen (von Johnston 1843 entdeckten) Zuckers. Er kommt zu folgenden Resultaten: Melitose ist in ihrem chemischen Verhalten zu Reagentien dem Rohrzucker sehr ähnlich; so wird sie, mit Baryt einige Stunden erhitzt, nicht gefärbt oder zersetzt; weinsaures Kupferoxyd-Kali reducirt sie erst nach Behandlung mit Säuren. Ein eigenthümliches Verhalten zeigt sie jedoch bei der Gährung; sie entwickelt dabei nur die Hälfte Kohlensäure, wie das gleiche Gewicht Glucose und in der Gährungsflüssigkeit bleibt ein amorpher zuckerartiger Stoff zurück, den er Eucalyn nennt. Die Menge desselben ist ungefähr gleich der Hälfte der angewandten Melitose. Das Eucalyn wird durch Baryt angegriffen und reducirt weinsaures Kupferoxyd-Kali. Die Melitose kann also als eine Verbindung von Aequivalenten zweier isomerer Körper betrachtet werden, von denen nur der eine gährt.

Eine zweite neuere Mittheilung über denselben Gegenstand machte Berthelot vor drei Jahren bekannt. [2]) Er hatte den Zucker des Baumwollsamens mit Alkohol extrahirt, den Alkohol abdestillirt und die zurückbleibende wässrige Lösung der Krystallisation überlassen. Er findet, dass die sich bildenden Krystalle dasselbe Rotationsvermögen und dieselben Eigenschaften wie Melitose aus Eucalyptusmanna zeigen und dass sie bei der Gährung ebenfalls zur Hälfte Eucalyn hinterlassen. Daraus schliesst er, dass der Zucker aus Baumwollsamen identisch mit der Melitose aus Eucalyptusmanna ist.

Es ist auffallend, dass Berthelot in dieser Abhandlung zur Darstellung der Melitose aus Baumwollsamen Vorschriften giebt, die er für Darstellung der Melitose aus Eucalyptusmanna nicht angegeben hat. So dürfen die Krystalle, die sich aus dem wässrigen Syrup nach einigen Monaten gebildet haben, nur unter schwachem Druck zwischen Fliesspapier getrocknet werden unter Vermeidung einer Zerstörung der Krystalle. Diese Art der Reinigung dauerte drei Monate. Sind sie so getrocknet, dann dürfen sie weder mit Alkohol noch mit Wasser gewaschen werden, da sonst Zersetzung zu befürchten ist.

Die Schlussfolgerung Berthelot's in seiner ersten Abhandlung, dass Melitose mit Rohrzucker chemisch grosse Aehnlichkeit habe, nimmt er jetzt zurück, da er die Beobachtung macht, dass sie, aus

---

[1]) Compt. rend. t. XLI, S. 392; auch Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzuckerindustrie Bd. XXIII, S. 249.

[2]) Compt. rend. t. 103, S. 533; auch Scheibler's neue Zeitschrift für Rübenzucker-Industrie Bd. XVII, S. 250.

Alkohol umkrystallisirt, in Raffinose zerfällt, welche auskrystallisirt und in Eucalyn, welches gelöst bleibt. Er folgert: Melitose ist eine Verbindung von Raffinose mit Eucalyn, aber die Verbindung beider ist nicht so fest wie bei Rohrzucker; die Melitose muss als Hydrat oder Alkoholat betrachtet werden, welches durch irgend ein Agens leicht zerlegt wird.

Diese Anschauung steht in vollem Widerspruche mit den Eigenschaften der Melitose, welche Berthelot in seiner ersten Abhandlung der Melitose aus Eucalyptusmanna zuschreibt, die doch nach seiner Angabe identisch mit dem Baumwollsamenzucker ist. Würde Melitose durch Wasser u. s. w. so leicht zersetzt werden, so würde sie auch in Folge der Entstehung von Eucalyn weinsaures Kupferoxyd-Kali reduciren und durch Kochen mit Barytlösung schnell gefärbt werden.

Wir haben aus Baumwollsamenmehl, genau nach Vorschrift Berthelot's, Melitose dargestellt. Dieselbe reducirte weder Fehling'sche Lösung, noch wurde sie beim Kochen mit Baryt verändert. Beim Umkrystallisiren mit Alkohol erhielten wir wieder dieselbe Melitose mit ihren ursprünglichen Eigenschaften, während in der Mutterlauge nur gelöste Melitose, aber keine Fehling'sche Lösung reducirende Substanz, also auch nicht Eucalyn, nachzuweisen war. Damit ist die Ansicht Berthelot's, Melitose und Raffinose seien verschiedene Körper, als unrichtig erwiesen.

Die irrthümlichen Anschauungen Berthelot's haben offenbar ihren Ursprung in der unrichtigen Interpretation der Beobachtungen, welche er bei der Gährung der Melitose gemacht hat. Wir haben uns überzeugt, dass dieser Zucker durch käufliche Hefe wirklich nur zum Theil gährt und in der Gährungsflüssigkeit ein amorpher Zucker zurückbleibt. Gerade so verhält sich auch die öfters aus Alkohol umkrystallisirte (also nach Berthelot von Eucalyn befreite) Melitose, was als weiterer Beweis für die Identität von Melitose und Raffinose angesehen werden kann.

Nachdem wir in unserer ersten Mittheilung die Wirkungsweise verdünnter Schwefelsäure auf Melitriose klargelegt haben, ergiebt sich von selbst die Erklärung des Gährungsvorganges.

Der invertirende Bestandtheil der Hefe, das Invertin, verhält sich in seiner Wirkung wie verdünnte Schwefelsäure. Wie diese, so spaltet es Rohrzucker leicht in Dextrose und Lävulose, während es, analog der Säure, Milchzucker, schwieriger invertirt. In analoger Weise wirkt es auf Melitriose. Es spaltet leicht Lävulose ab, die bei Anwendung von Hefe vergährt; die Spaltung der durch Säuren schwer invertirbaren Melibiose geht auch mit Invertin schwer vor sich und da sie direct nicht gährt, so bleibt sie bei Anwendung gewöhnlicher Hefe unvergohren zurück. Wir haben Melitriose mittelst Invertin,

das nach Vorschrift Barth's[1]) dargestellt wurde, in Melibiose und Lävulose zerlegt, indem wir Invertin in verdünnter Lösung bei gewöhnlicher Temperatur zwei Stunden auf die Zuckerlösung einwirken liessen und die Zersetzungsproducte mit dem Fischer'schen Reagenz nachwiesen. Ebenso haben wir die Melitriose durch Invertin in die 3 Monosen zerlegt, indem wir das Invertin in concentrirter Lösung bei 40° 36 Stunden lang einwirken liessen. Es liess sich dann mit essigsaurem Phenylhydrazin kein Melibiosazon mehr gewinnen.

Aus Obigem folgt also, dass Berthelot's Ansicht, der nach der Gährung zurückbleibende Zucker sei schon vor der Gährung als solcher vorhanden und nur lose an einen anderen Zucker, die Raffinose, gebunden, unrichtig ist. Der nicht gährende Zucker entsteht erst aus Melitriose durch Inversion. Eucalyn ist also weiter nichts als unsere Melibiose, was wir noch durch Analyse des Osazons des durch Gährung entstehenden Zuckers und durch Vergleich der Eigenschaften desselben experimentell bestätigt haben.

Uebrigens bleibt nicht immer bei der Gährung der Melitriose Melibiose unvergohren zurück. Tollens hat Melitriose vollkommen in Gährung gebracht, was mit unserer Beobachtung übereinstimmt, dass unter günstigen Bedingungen das Invertin den Zucker vollkommen zu invertiren vermag.

In neuester Zeit sind gleichzeitig von Berthelot und Loiseau Beobachtungen über die Gährung von Melitriose mitgetheilt worden. Ersterer[2]) findet, dass Raffinose mit Bäckerhefe nur partiell vergährt und ein Fehling'sche Lösung reducirender Zucker zurückbleibt. Aus dieser Beoachtung schliesst er: »Es scheint aus diesen Resultaten hervorzugehen, dass eine Zersetzung der Raffinose stattfindet, bei welcher sich zuerst Glycose abscheidet, die dann vergährt und verschwindet, während entweder ein zweiter Zucker aus der Familie der Saccharosen verbleibt, der ein gewisses reducirendes Drehungsvermögen hat, oder eine Mischung von zwei Glucosen, wovon nur eine reducirend ist«.

Diese neueste Beobachtung Berthelot's, dass Raffinose bei der Gährung einen zuckerähnlichen Stoff zurücklässt, war als solche schon in den Jahren 1855 und 1886 gemacht, aber unrichtig gedeutet worden. Jetzt knüpft er an die Gährungsbeobachtungen obige Vermuthungen, von denen die erstere, welche mit unseren vier Monate früher gebrachten Resultaten übereinstimmt, die richtige ist. Berthelot erwähnt übrigens in dieser seiner neuesten Abhandlung weder unsere Arbeit, noch seine früheren irrigen Resultate.

Loiseau[3]) hat gefunden, dass Raffinose durch untergährige Hefe vollständig vergährt, mit obergähriger dagegen nur theilweise unter

---

[1]) Diese Berichte XI, 474. [2]) Comptes rend. t. 109, S. 548.
[3]) Compt. rend. t. 109, S. 614.

Zurücklassung eines Kupferlösung reducirenden Zuckers. Er erklärt den Vorgang nach den Beobachtungen, die wir über die Einwirkung von Säuren auf Melitriose gemacht haben, ohne aber zu bemerken, dass diese Beobachtungen nicht von ihm herrühren.

Zur Constitution der Melibiose und Melitriose

sei schliesslich als vorläufige Mittheilung hier noch der Weg angegeben, welchen wir eingeschlagen haben, um nachzuweisen, welcher der beiden Glycosereste der Melibiose die Aldehydgruppe enthält.

Zur Darstellung der Melibiose haben wir uns in der Folge immer der Gährung der Melitriose mittelst käuflicher Presshefe bedient, da diese Methode mit weniger Verlusten verbunden ist und schneller zum Ziele führt als die in unserer ersten Mittheilung angegebene. Mit dem Fischer'schen Reagenz kann man sich leicht überzeugen, ob die durch das Invertin abgeschiedene Lävulose vollständig in Gährung übergegangen ist. Die von der Hefe abfiltrirte Gährungsflüssigkeit stellt dann eine Melibioselösung dar, welche nur durch Spuren von anderen Gährungsproducten und wasserlöslichen Bestandtheilen der Hefe verunreinigt ist.

Reducirt man eine solche Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Natriumamalgam, indem man das freiwerdende Alkali durch tropfenweisen Zusatz von verdünnter Schwefelsäure von Zeit zu Zeit nahezu neutralisirt, so erhält man nach einigen Tagen eine Flüssigkeit, die nicht mehr auf Fehling'sche Lösung reducirend wirkt. Kocht man eine kleine Probe der Flüssigkeit mit einigen Tropfen Schwefelsäure kurze Zeit, so wirkt sie nun stark reducirend auf alkalische Kupferlösung. Dieses Verhalten zeigt, dass die Melibiose mit Natriumamalgam reducirt wird, ohne dass zugleich die Bindung zwischen den Glycoseresten gelöst wird. Die Verbindung, die so entstehen muss und Melibiotit genannt werden möge, können wir uns aus einem Mannit und einer Glycose, die unter Wasseraustritt zusammengetreten sind, entstanden denken. Aus Melibiose entsteht sie also nach der Gleichung:

$$C_{12}H_{22}O_{11} + H_2 = C_{12}H_{24}O_{11}.$$

Mit Säuren wird sie invertirt:

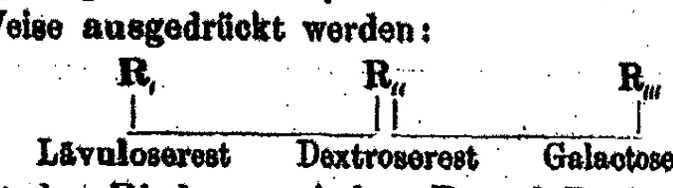
$$C_{12}H_{24}O_{11} + H_2O = C_6H_{12}O_6 + C_6H_{14}O_6.$$

Wird die reducirte und genau neutralisirte Melibioselösung zum Syrup eingedampft, das schwefelsaure Natron mit starkem Alkohol gefällt, heiss filtrirt und diese Reinigung, wenn nöthig, wiederholt, so erhält man eine alkoholische Melibiotitlösung, die nach dem Abdestilliren des Alkohols einen schwach gelb gefärbten Syrup bildet, aus dem wir bis jetzt keine Krystalle erhielten. Wir haben nur festgestellt, dass durch Inversion des Reductionsproductes mit verdünnter Schwefelsäure nur eine Art von Glycose entsteht und zwar Galactose,

denn die neutralisirte Inversionsflüssigkeit giebt mit essigsaurem Phenylhydrazin nur eine Art von Osazon, welches im Schmelzpunkt, in der Zusammensetzung und im Verhalten gegen Lösungsmittel sich genau wie Phenylgalactosazon verhält. Wir sind noch beschäftigt, diese Zersetzung wie auch die anderen Eigenschaften des Melibiotites, ebenso die Reductionsproducte der Maltose und des Milchzuckers genauer zu untersuchen.

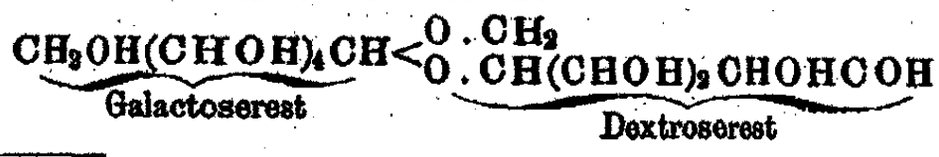
Aus obigem Resultat lässt sich schliessen, dass die unveränderte Aldehydgruppe der Melibiose, welche durch Reduction in eine Alkoholgruppe umgewandelt wurde, nicht dem Galactoserest, sondern dem Dextroserest angehören muss. Dasselbe Resultat hat E. Fischer auf anderem Wege für den Milchzucker gefunden.

Aus der Bildung der Melibiose aus Melitriose folgt dann weiter, dass in der Formel der letzteren der Dextroserest der mittelständige ist; die Lagerung der drei Glycosereste der Melitriose kann also in folgender Weise ausgedrückt werden:



Die Art der Bindung zwischen $R_{,}$ und $R_{,,}$ hat jedenfalls grosse Aehnlichkeit mit derjenigen, welche den Lävulose- und den Dextroserest im Rohrzucker zusammenhält. Dies drückt sich dadurch aus, dass durch Säuren die Bindung zwischen $R_{,}$ und $R_{,,}$ ebenso leicht aufgehoben wird wie bei Rohrzucker, und dass in beiden Fällen ein Ketonalkohol und ein Aldehydalkohol entsteht.

Dagegen ist die Bindung zwischen $R_{,,}$ und $R_{,,,}$, welche bei der partiellen Inversion der Melitriose erhalten bleibt, der Bindung zwischen dem Dextrose- und Galactoserest des Milchzuckers zu vergleichen. Dies ergiebt sich aus der grossen Analogie, welche die Melibiose mit dem Milchzucker zeigt. Wie dieser, so setzt sich auch die Melibiose aus Dextrose und Galactose zusammen, enthält wie Milchzucker die freie Aldehydgruppe im Dextroserest, wird ebenfalls durch Säuren schwer invertirt und nur durch starke Hefe in Gährung versetzt. Nach E. Fischer's Ansicht[1]) ist im Milchzucker die Aldehydgruppe der Galactose mit zwei Alkoholgruppen der Dextrose unter Wasseraustritt zusammengetreten, eine Ansicht, die uns als die wahrscheinlichste dünkt, da Körper mit ähnlicher Bindungsweise, die Acetale, gegen Säuren und Alkalien sich ähnlich wie Milchzucker verhalten. Die Formel des letzteren:



[1]) Diese Berichte XXI, 2633.

würde also auch für die Melibiose am wahrscheinlichsten sein und die Verschiedenheit des Milchzuckers von der Melibiose wird auf die Verschiedenheit der Bindung der Carbinolgruppen der Dextrose, welche mit der Aldehydgruppe der Galactose unter Anhydridbildung in Reaction getreten sind, zurückzuführen sein.

Wir dürfen also sagen: die drei Glycosereste der Melitriose sind mit einer Rohrzucker-artigen und einer Milchzucker-artigen Bindung mit einander verknüpft. Diese Beziehungen machen die Melitriose zu einer der interessantesten Zuckerarten.

---

556. Ferd. Tiemann: Neuere Beobachtungen über Amidoxime und Azoxime.

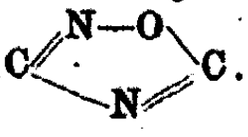
(IV. Mittheilung.)

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

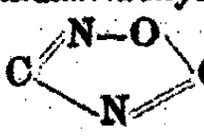
In der folgenden Mittheilung bespreche ich einige neuerdings beobachtete Umsetzungen der Amidoxime, welche, weil sie allgemeiner in dieser Körperklasse eintreten, nach meinem Dafürhalten ein gewisses Interesse in Anspruch nehmen dürfen. Ich fasse zunächst die allgemeinen Ergebnisse der von den Herren: **Alois Wurm, Hermann Zimmer, Julius Stieglitz** und **Hermann Koch** ausgeführten Versuche zusammen und bringe alsdann die Berichte der einzelnen Experimentatoren zum Abdruck.

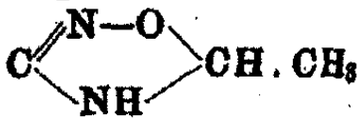
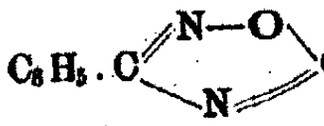
Chloroxalsäureäthyläther wirkt auf Benzenylamidoxim im Sinne der Gleichung:

$$ClCO.CO_2C_2H_5 + 2C_6H_5C(:NOH)(.NH_2)$$
$$= C_6H_5C(:NO.COCO_2C_2H_5)(.NH_2) + C_6H_5C(:NOH)(.NH_2), HCl,$$

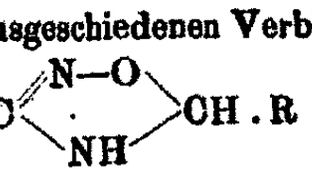
unter Bildung von Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther und Benzenylamidoximchlorhydrat ein. Der Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther und die daraus durch Digeriren mit Wasser erhaltene Benzenylamidoximoxalsäure, $C_6H_5.C(:NO.CO.CO_2H)(.NH_2)$, sind indessen, wie **A. Wurm** beobachtet hat, sehr unbeständige Verbindungen; der erstere geht unter Abspaltung von Wasser mit grösster Leichtigkeit in Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther, C_6H_5C  .

$CO_2C_2H_5$, über, während die letztere unter Aufnahme von Wasser ebenso leicht in Benzenylamidoxim und Oxalsäure zerfällt.

Der Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther sowie die zugehörige Säure,  , sind dagegen durch Beständigkeit ausgezeichnet und setzen sich in durchaus normaler Weise um; mehrere dabei erhaltene Salze der Säure, ihr Chlorid und Amid etc., sind von A. Wurm genau untersucht worden. Merkwürdiger Weise hat die Aetherificirung der Säure durch Einleiten von Salzsäure in eine Auflösung der Säure in dem betreffenden Alkohol Schwierigkeiten gemacht; sie vollzieht sich jedoch glatt, wenn man Jodalkyle auf das Silbersalz der Säure einwirken lässt. Durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure sollte das voraussichtlich leicht flüchtige Benzenylazoximmethenyl, , entstehen. Diese Umwandlung ist noch nicht in glatter Weise gelungen; die Säure selbst zersetzt sich unter Verkohlung, wenn man sie über ihrem Schmelzpunkt erhitzt.

Vor einiger Zeit habe ich dargethan [1]), dass Benzenylamidoxim und Acetaldehyd sich bereits in wässeriger Lösung zu einer schwerlöslichen Verbindung von der Formel:  , condensiren, welche ich als Aethylidenbenzenylamidoxim bezeichnet habe und die in naher Beziehung zu dem Benzenylazoximäthenyl,  , steht, da sie unter der Einwirkung oxydirender Agentien sofort in letzteres übergeht.

H. Zimmer hat es übernommen, zu prüfen, ob andere Aldehyde sich in gleicher Weise mit Benzenylamidoxim umsetzen. Dabei hat sich gezeigt, dass dies in der That der Fall ist.

Alle bislang untersuchten aliphatischen Aldehyde geben nach einiger Zeit Niederschläge, wenn man ihre wässerigen Lösungen mit einer Auflösung von Benzenylamidoxim versetzt. Auch der Formaldehyd macht hiervon keine Ausnahme, bildet aber ein schwer zu reinigendes, öliges Condensationsproduct, das aus diesem Grunde noch nicht hat analysirt werden können. Die ausgeschiedenen Verbindungen sind nach der allgemeinen Formel  zusammenge-

[1]) Diese Berichte XXII, 2412.

setzt und gehen unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen in Azoxime über. Dieser nahen Beziehungen zu den Azoximen wegen schlage ich vor, die betreffenden Körper Hydrazoxime zu nennen und das von mir dargestellte Aethylidenbenzenylamidoxim hinfort als Benzenylhydrazoximäthyliden zu bezeichnen. Dabei verdient gleichwohl hervorgehoben zu werden, dass alle Bemühungen, die Azoxime in Hydrazoxime zurückzuverwandeln, bislang an der grossen Beständigkeit der Azoxime gescheitert sind.

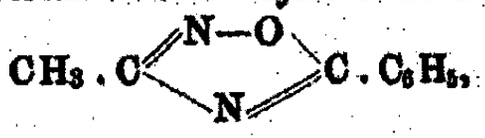
Etwas anders als die aliphatischen Aldehyde verhalten sich die aromatischen Aldehyde gegen Benzenylamidoxim. Das Benzenylhydrazoximbenzyliden, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=N\\-NH\end{matrix}\!\!>O\!>CH . C_6H_5$, hat bislang weder durch Wechselwirkung zwischen Benzenylamidoxim und Benzaldehyd in Lösungen, noch durch directes Erhitzen eines Gemisches beider Substanzen gewonnen werden können; als einziges Umwandlungsproduct ist bei diesen Reactionen stets Dibenzenylazoxim, $C_6H_5C\begin{matrix}=N-O\\-N=\end{matrix}\!\!>C . C_6H_5$, aufgetreten. Vielleicht rührt dies davon her, dass das Benzylidenhydrazoximbenzyliden ein unbeständiger Körper ist, welcher bereits bei dem Zusammentreffen mit dem Sauerstoff der Luft Wasserstoff abspaltet und in Dibenzenylazoxim übergeht. Ein völlig normales Hydrazoxim ist dagegen durch gelindes Erhitzen eines Gemisches äquimolecularer Mengen von Salicylaldehyd und Benzoylamidoxim erhalten worden. Das Benzenylhydrazoximsaliciden, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=NO\\-NH\end{matrix}\!\!>\overset{1}{C}H . C_6H_4 . \overset{2}{O}H$, geht unter der vorsichtigen Einwirkung oxydirender Agentien in ein Azoxim über, welchem nach seiner Darstellungsweise die Formel $C_6H_5C\begin{matrix}=N-O\\-N=\end{matrix}\!\!>\overset{1}{C} . C_6H_4 . \overset{2}{O}H$ zukommen sollte und das demnach als Benzenylazoximsalicenyl bezeichnet werden müsste.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzenylamidoxim bildet sich Benzenylazoximäthenyl, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=N-O\\-N=\end{matrix}\!\!>C . CH_3$, dessen Schmelzpunkt von P. Krüger[1]) und O. Schulz[2]) bei 41° beobachtet worden ist.

---

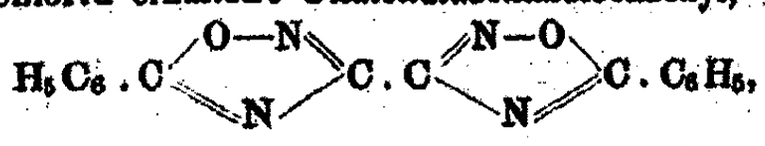
[1]) Diese Berichte XVIII, 1059.
[2]) Diese Berichte XVIII, 1085.

Das Aethenylamidoxim liefert unter der Einwirkung von Benzoylchlorid das damit isomere Aethenylazoximbenzenyl,



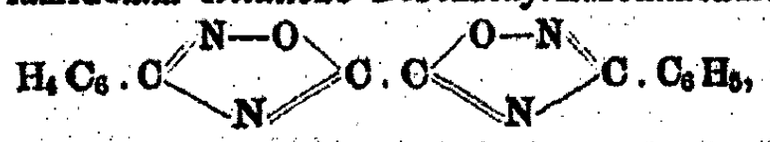
welches nach E. Nordmann [1]) bei 57° schmilzt.

Das von W. Zinkeisen [2]) durch Erhitzen von Oxalendiamidoxim mit Benzoylchlorid erhaltene Oxalendiazoximdibenzenyl,



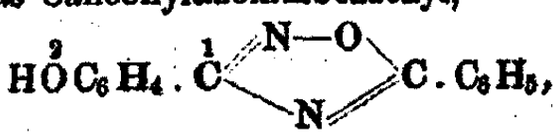
schmilzt bei 246°.

Das von A. Wurm [3]) aus Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid und Benzenylamidoxim erhaltene Dibenzenyldiazoximoxalen,

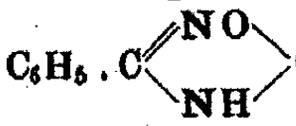


ist damit isomer und unterscheidet sich davon durch den bei 142° liegenden Schmelzpunkt und wesentlich abweichende Löslichkeitsverhältnisse.

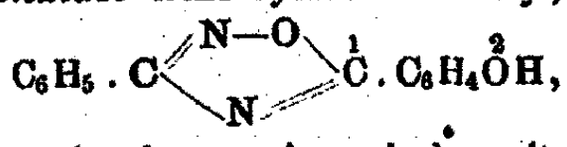
A. Spilker [4]) hat aus Benzoylsalicenylamidoxim, $H\overset{2}{O}C_6H_4\overset{1}{C}(:NO.CO.C_6H_5)(.NH_2)$, allerdings erst bei tagelangem Behandeln mit Wasserdämpfen, das Salicenylazoximbenzenyl,



als einen bei 128° schmelzenden Körper erhalten, welcher nach seiner Darstellungsweise anders als das aus dem Benzenylhydrazoximsaliciden,



dationsmitteln entstehende Benzenylazoximsalicenyl,

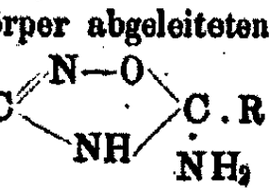


constituirt und demnach, ebenso wie nach den mitgetheilten, bei analogen Isomeren gemachten Erfahrungen, davon wesentlich verschieden sein sollte. Auffallender Weise ist es bislang nicht gelungen, Unterschiede in den Eigenschaften des Salicenylazoximbenzenyls und des Benzenylazoximsalicenyls aufzufinden; beide zeigen gleiche Löslichkeitsverhältnisse und schmelzen scharf bei 128°.

---

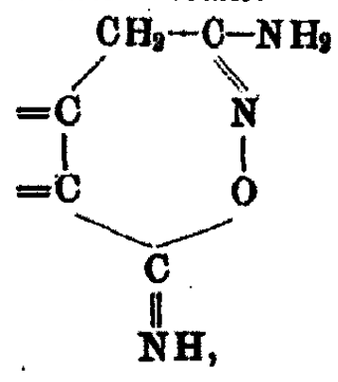
[1]) Diese Berichte XVII, 2754.
[2]) Diese Berichte XXII, 2948.
[3]) Siehe die nachstehende Mittheilung.
[4]) Diese Berichte XXII, 2780.

Die soeben erörterte Isomerie gewisser Diazoxime verdient, weil sie auf einer nur wenig von einander abweichenden Lagerung des Sauerstoffs in den Molekülen dieser Verbindungen beruht und dabei ausserdem nur noch eine verschiedene Vertheilung der Valenzen in den Molekülen der isomeren Substanzen in Frage kommt, wie ich glaube, einige Beachtung. Ich habe noch nicht Zeit gefunden, die betreffenden Isomeren einer eingehenden, vergleichenden Prüfung zu unterwerfen und namentlich festzustellen, ob unter Umständen eine Umwandlung einer Art dieser Isomeren in die andere Art stattfindet, worauf das zuletzt angeführte Beispiel hinzudeuten scheint. Ich werde nach dieser Richtung weitere Versuche anstellen und über die Ergebnisse derselben später berichten.

Den Hydrazoximen nahe stehen allem Anscheine nach diejenigen Verbindungen, welche J. Stieglitz aus mehreren Amidoximen bei der Einwirkung von Diazoverbindungen oder gelinden Oxydationsmitteln erhalten hat. Die Bildung dieser Körper erfolgt, indem aus 2 Mol. Amidoxim 1 Mol. Hydroxylamin abgespalten wird. Da in den so entstehenden Substanzen weder eine freie Oximid- noch eine Imidgruppe nachzuweisen ist, erscheint die Annahme wohlbegründet, dass bei dieser Condensation ein geschlossener Atomring entstanden ist. Die für die untersuchten Körper abgeleiteten Formeln, welche durch das allgemeine Schema  zum Ausdruck gebracht werden, tragen zumal dem leichten Uebergang derselben in Azoxime Rechnung und lassen eine ungezwungene Deutung auch aller anderen, bis jetzt beobachteten Umsetzungen dieser Verbindungen zu. Ich hoffe, Gelegenheit zu finden, die Auffassung dieser Condensationsproducte der Amidoxime als amidirte Hydrazoxime noch weiter zu controliren.

Vor Kurzem [1]) habe ich die Constitution von Verbindungen erörtert, welche sich bei der Einwirkung von 1 Mol. Hydroxylamin auf 1 Mol. der Imidodioxime liefernden Dinitrile bilden.

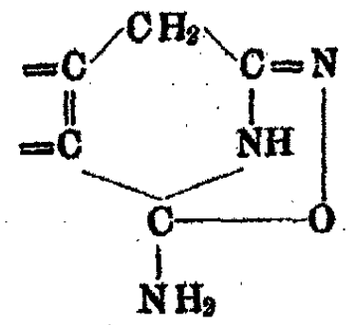
Die Zusammensetzung dieser Körper entspricht, wie ich an dem aus *o*-Cyanbenzylcyanid erhaltenen Reactionsproduct erläutert habe, wahrscheinlich der allgemeinen Formel:



[1]) Diese Berichte XXII, 2945.

wonach sie als Amidimidoxime, d. h. als Verbindungen mit einem siebengliedrigen geschlossenen Atomring aufzufassen sein würden.

Siebengliedrige Atomringe sind selten. Ich habe daher bereits in der citirten Mittheilung darauf aufmerksam gemacht, dass für die betreffenden Körper vielleicht auch die Formel:



in Frage kommen könne. Im letzteren Falle würden die aus den Dinitrilen der angegebenen Constitution mit Hydroxylamin erhaltenen Verbindungen den von J. Stieglitz untersuchten Substanzen sowie den Hydrazoximen nahe stehen. Ich werde auch die aus dieser Ueberlegung sich ergebenden Schlussfolgerungen bei der weiteren Untersuchung der bezüglichen Verbindungen berücksichtigen.

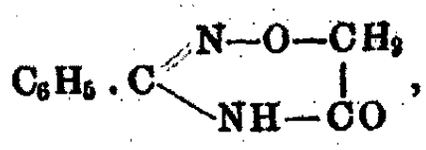
Chloressigsäureäthyläther wirkt in ähnlicher Weise, nur etwas schwieriger wie Chlorkohlensäureäthyläther [1]) auf Benzenylamidoxim ein. Im ersteren Falle bedarf es der Mitwirkung von alkoholischer Natronlauge, um die Reaction zu Ende zu führen.

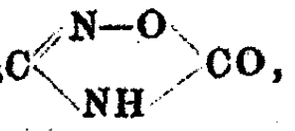
Man erhält dabei nach der Gleichung:

$$C_6H_5C(.NONa)(.NH_2) + ClCH_2.CO_2C_2H_5 + NaHO$$
$$= C_6H_5C(:NOCH_2.CO_2Na)(.NH_2) + NaCl + C_2H_5OH,$$

alsbald benzenylamidoximglycolsaures Natrium, aus welchem durch Salzsäure die freie Benzenylglycolsäure, $C_6H_5.C(:NOCH_2.CO_2H)(.NH_2)$, abgeschieden wird. Diese ist verhältnissmässig beständig und geht erst beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder bei längerem Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Salzsäure unter Wasserabspaltung in ihr inneres Anhydrid über.

Das Benzenylamidoximglycolsäureesoanhydrid,



zeigt in seinem chemischen Verhalten viel Aehnlichkeit mit dem Benzenylimidoximcarbonyl,  , und besitzt wie dieses deutlich saure Eigenschaften.

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 2467 und XIX, 1481.

Das Eosanhydrid der Benzenylamidoximglycolsäure ist die erste Verbindung mit einem 2 Stickstoffatome und 1 Sauerstoffatom als Glieder enthaltenden, sechsgliedrigen Atomring, welche bis jetzt aus den Amidoximen gewonnen worden ist.

---

557. Alois Wurm: Ueber Benzenylazoximmethenylcarbonsäure und einige Derivate derselben.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXXII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Als Ausgangsmaterialien für die folgenden Versuche dienten Benzenylamidoxim und Chloroxalsäureäthyläther. Da der isolirte Chloroxalsäureäthyläther sich in kurzer Zeit zersetzt, wurde derselbe in der gleichen Gewichtsmenge Chloroform gelöst und in dieser Lösung angewandt. Bei Beobachtung dieser Vorsichtsmaassregel hält sich das Reagens Monate lang unverändert und kann beliebig benutzt werden.

Einwirkung von Chloroxalsäureäthyläther auf Benzenylamidoxim.

Zu der Auflösung von 2 Mol. Benzenylamidoxim in nur so viel Chloroform, dass bei der Abkühlung auf 5—10° keine Ausscheidung stattfindet, wird aus einem Tropftrichter langsam unter guter Kühlung und Umrühren 1 Mol. Chloroxalsäureäthylester gefügt. Die Reaction tritt augenblicklich ein; jeder Tropfen des Aethers verursacht in der Chloroformlösung eine Trübung und Abscheidung eines körnigen, etwas kleberigen Niederschlages, welcher gegen Ende der Reaction so stark geworden ist, dass er die ganze Flüssigkeit breiartig erfüllt. Hat man während des Eintropfens nicht gut gerührt, so scheidet sich kein Niederschlag, sondern ein Oel ab, welches auf der Oberfläche schwimmt. In beiden Fällen lasse man nach beendeter Reaction das Gefäss etwa eine halbe Stunde lang stehen, achte jedoch darauf, dass die Temperatur nicht über 20° steige. In dieser Zeit wird das Oel krystallinisch und der Niederschlag ballt sich zusammen. Dann filtrire man das erstarrte Oel oder den Niederschlag ab und wasche noch einige Male mit kaltem Chloroform aus. Nach dem Verdunsten des letzteren ist der Niederschlag zu einem etwas kleberigen Kuchen geworden. Derselbe besteht der Hauptsache nach aus zwei verschiedenen

Substanzen, welche man durch Behandeln mit kaltem Wasser trennt. Ein Theil löst sich in demselben, während der andere als weisse, körnige Masse zurückbleibt, welche durch Filtriren von der Lösung getrennt wird. Das Filtrat wird eingedampft und hinterlässt eine weisse Krystallmasse, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 185° schmilzt und sich als salzsaures Benzenylamidoxim, $C_6H_5C(:NOH)(.NH_2),HCl$, ausweist.

Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther, $C_6H_5.C(:NO.CO.CO_2C_2H_5)(.NH_2)$.

Der beim Behandeln mit Wasser als weisse, körnige Masse zurückbleibende Theil des Niederschlages wird in wenig absolutem Alkohol gelöst, woraus er durch Wasser wieder gefällt wird. Nach zwei bis dreimaligem Fällen erhält man den Körper in kleinen, weissen, ziemlich glänzenden Krystallnadeln, welche sich bei 118° plötzlich zersetzen. Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, Chloroform, Benzol und Ligroïn; sie löst sich wenig in Aether und bleibt bei dem Verdunsten desselben in mikroskopischen Nadeln zurück. In Alkohol löst sie sich sehr leicht.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_{11}	132	55.93	55.36	55.76	55.71	—	—
H_{12}	12	5.08	5.07	5.23	5.04	—	—
N_2	28	11.86	—	—	—	12.06	11.95
O_4	64	27.13	—	—	—	—	—
	236	100.00					

Die neue Verbindung ist aus Benzenylamidoxim durch Austausch des Wasserstoffs in der Oximidgruppe dieser Verbindung gegen den Rest des Oxalsäureäthyläthers: $CO.CO_2C_2H_5$ entstanden und demnach als Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther aufzufassen. Dass die Ersetzung in der Oximidgruppe stattgefunden hat, geht daraus hervor, dass die neue Verbindung nicht mehr die sauren Eigenschaften des Benzenylamidoxims zeigt, so dass sie einer ätherischen Lösung durch Alkalilauge nicht mehr entzogen werden kann.

Obschon man bei der Darstellung des Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers jede Temperatursteigerung über 20° sorgsam vermeiden muss, so ist er doch, sobald er rein vorliegt, ziemlich beständig.

Benzenylamidoximoxalsäure, $C_6H_5.C(:NO.CO.CO_2H)(.NH_2)$.

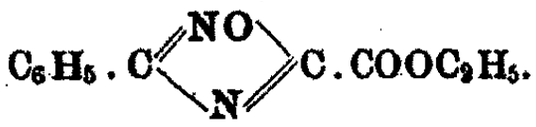
Der Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther wird verseift, wenn man ihn Tage lang mit Wasser bei 100° digerirt. Die gebildete

Benzenylamidoximoxalsäure geht dabei in Lösung und krystallisirt beim Erkalten in Blättchen aus, welche bei 159° schmelzen. Der grössere Theil des Aethers wird dabei indessen in Benzenylamidoxim und Oxalsäure zersetzt. Die Ausbeute an Benzenylamidoximoxalsäure ist daher nur gering. Weit leichter erfolgt die Verseifung des Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers bei der Einwirkung verdünnter Alkalilauge, die gebildete Benzenylamidoximoxalsäure ist in diesem Falle aber schwierig zu isoliren.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	47.79	47.71	—
H_{10}	10	4.42	4,37	—
N_2	28	12.99	—	12.54
O_5	80	35.40	—	—
	226	100.00		

Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther,



Lässt man die bei der Darstellung des Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers erhaltene Chloroformlösung freiwillig verdunsten, so hinterbleibt entweder eine weisse krystallinische Masse oder ein wasserheller Syrup; dieser wird im luftverdünnten Raume in wenigen Tagen ebenfalls krystallinisch. Den Rückstand nehme man in wenig Alkohol auf und setze soviel Wasser hinzu, bis eine dauernde Trübung entsteht. Nach einigen Stunden haben sich verfilzte Krystallnädelchen abgeschieden, welche man nochmals aus Alkohol fällt und dann aus absolutem Alkohol durch allmähliches Verdunstenlassen in schönen, bis ½ cm langen Nadeln vom constanten Schmelzpunkt 51° erhält.

Dieselbe Verbindung wird durch directes Zusammenbringen und Erhitzen von Benzenylamidoxim und Chloroxalsäureäther gewonnen. Es resultirt eine feste Krystallmasse, welche aus salzsaurem Benzenylamidoxim und dem neuen Körper besteht; beide trennt man durch Behandeln mit Wasser.

Eine dritte Darstellungsweise ist die aus Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther. Ich habe bereits angegeben, dass dieser Körper sich plötzlich bei 118° zersetzt. Es bleibt dabei ein gelb bis hellbraun gefärbtes Oel zurück, welches unter der Luftpumpe erstarrt und aus welchem durch Auflösen in Alkohol und Fällen mit Wasser ebenfalls Nadeln vom Schmelzpunkt 51° erhalten werden können.

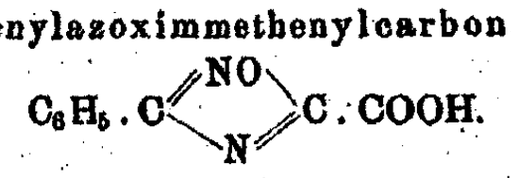
Elementaranalyse [1]):

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C_{11}	132	60.55	60.42	—	60.50	—	60.57	—
H_{10}	10	4.59	4.74	—	4.55	—	4.48	—
N_2	28	12.84	—	12.74	—	13.08	—	12.93
O_3	48	22.02	—	—	—	—	—	—
	218	100.00						

Die beschriebene Verbindung ist Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther und aus dem Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther durch Wasserabspaltung entstanden. Diese Umwandlung erfolgt mit grösster Leichtigkeit, so dass, wie schon bemerkt, bei der Einwirkung von Chloroxalsäureäthyläther auf Benzenylamidoxim in Chloroformlösung alsbald ein Theil des gebildeten Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers in Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther übergeht. Das dabei sich abspaltende Wasser zersetzt immer einen Theil des zum Versuch angewandten Chloroxalsäureäthyläthers, wodurch die Ausbeuten an Benzenylamidoximoxalsäureäthyläther und Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther erheblich beeinträchtigt werden. Diesen Uebelstand vermeidet man noch am besten, wenn man mit kleinen Mengen arbeitet und immer nur 5 g Benzenylamidoxim zu einem einzelnen Versuch anwendet.

Der Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, etwas mehr in heissem Wasser; er löst sich leichter in Aether und Alkohol, sehr leicht in Chloroform, aus welchem er in Tafeln krystallisirt. Benzol und Ligroïn nehmen den Körper ebenfalls leicht auf. Er schmilzt bei 51° und destillirt bei 260° unzersetzt.

Benzenylazoximmethenylcarbonsäure,



Behufs Verseifung des soeben beschriebenen Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläthers erwärme man denselben mit verdünnter Kalilauge, bis er sich gänzlich gelöst hat, koche dann einmal auf und setze zu der noch heissen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure bis zur sauren Reaction. Lässt man nun langsam erkalten, so scheiden sich kleine, perlmutterglänzende Blättchen aus. Nach vollständigem Erkalten filtrire man ab und schüttele das Filtrat mit Aether aus, welcher beim Verdunsten die freie Säure in Nadeln zurücklässt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren wird der Schmelzpunkt constant bei 98°.

---

[1]) Die Producte aller drei Darstellungsmethoden wurden analysirt; je zwei Analysen sind zusammengehörig.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.	IV.
C_9	108	56.84	56.73	56.88	—	—
H_6	6	3.16	3.22	3.22	—	—
N_2	28	14.74	—	—	14.95	14.78
O_3	48	25.26	—	—	—	—
	190	100.00				

Die Benzenylazoximmethenylcarbonsäure löst sich in Aether und Alkohol, wenig in kaltem und ziemlich leicht in heissem Wasser. In Chloroform und Ligroïn ist sie unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist sie kaum flüchtig. Wird sie über ihren Schmelzpunkt erhitzt, so tritt Verkohlung ein.

Salze der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure.

Das Kaliumsalz wird aus dem Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther erhalten, indem man denselben mit verdünnter Kalilauge verseift. Beim langsamen Erkalten der klaren Flüssigkeit schiesst dasselbe in langen Nadeln an, welche abfiltrirt, getrocknet und mit absolutem Alkohol gewaschen werden. Zur Analyse wurde es zweimal umkrystallisirt und im Exsiccator bis zu constantem Gewicht getrocknet.

Ber. für $C_9H_5KN_2O_3$		Gefunden
Ka	17.11	17.02 pCt.

Bringt man zu der heissen, wässerigen Lösung der freien Säure eine heisse, ziemlich concentrirte, wässerige Lösung von Kaliumcarbonat, so entweicht Kohlensäure, und beim Erkalten scheidet sich ebenfalls das Kaliumsalz ab.

Das Calciumsalz bildet sich beim Auflösen der freien Säure in Kalkwasser. Der überschüssige Kalk wird durch Kohlensäure abgeschieden und die Flüssigkeit nach dem Filtriren eingeengt. Dabei krystallisirt das Calciumsalz in kleinen Prismen aus, welche sich in kaltem Wasser nur schwer lösen. Das im Exsiccator getrocknete Salz zeigte beim Erhitzen einen Gewichtsverlust und wurde daher bis zu constantem Gewicht auf 120° erhitzt.

Das Salz enthält 1 Molekül Krystallwasser.

Krystallwasserbestimmung:

Berechnet für $(C_9H_5N_2O_3)_2Ca + H_2O$		Gefunden
H_2O	4.13	4.13 pCt.

Calciumbestimmung:

Berechnet für $(C_9H_5N_2O_3)_2Ca$		Gefunden
Ca	9.66	10.13 pCt.

Das Silbersalz fällt als schweres weisses Pulver aus, wenn man eine wässerige Lösung des Kaliumsalzes mit Silbernitrat versetzt.

Es ist unlöslich in Wasser, färbt sich beim Kochen schmutzig gelb und bei längerem Stehen am Lichte schwarz. Es ist in Ammoniak und Salpetersäure löslich.

Silberbestimmung:

Ber. für $C_9H_5N_3O_3Ag$		Gefunden
Ag	27.20	27.08 pCt.

Das Kupfersalz fällt als hellblaugrünes Pulver beim Versetzen der wässerigen Lösung des Kaliumsalzes mit Kupfersulfat aus.

Kupferbestimmung:

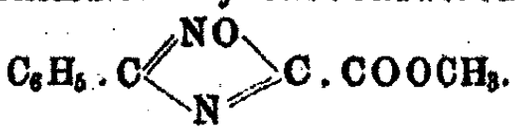
Ber. für $(C_9H_5N_3O_3)_2Cu$		Gefunden
Cu	14.28	14.32 pCt.

Das Bleisalz, erhalten durch Fällen der Lösung des Kaliumsalzes mit Bleiacetat, bildet ein schweres weisses Pulver. Die Analyse zeigte, dass ein basisches Salz vorliegt.

Bleibestimmung:

Ber. für $C_9H_5N_3O_3PbOH$		Gefunden
Pb	50.12	50.23 pCt.

Benzenylazoximmethenylcarbonsäuremethyläther,



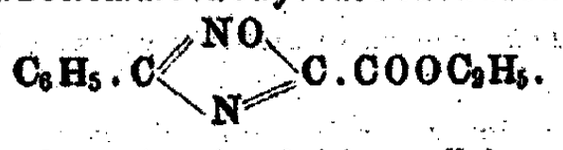
Um den Methyläther der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure zu erhalten, habe ich die Lösung der freien Säure in Methylalkohol zunächst mit Salzsäuregas behandelt. Allein die Säure blieb unverändert. Sodann wurde das Silbersalz mit Methyljodid in einer Druckflasche bei 100° etwa 2 Stunden lang digerirt und auf diesem Wege die gesuchte Substanz gewonnen. Das Reactionsproduct wurde mit Aether ausgeschüttelt; bei dem Verdunsten desselben blieb die neue Verbindung in schwach gelb gefärbten Krystallen zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Methylalkohol seidenglänzendweiss wurden und kleine, bei 38° schmelzende Blättchen bildeten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{10}	120	58.82	58.76	—
H_8	8	3.93	3.84	—
N_2	28	17.72	—	13.88
O_3	48	23.53	—	—
	204	100.00		

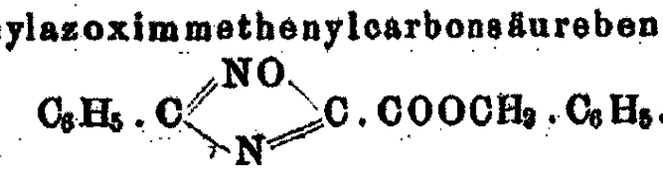
Der Methyläther ist unlöslich in Wasser, leicht löslich jedoch in Aether, Alkohol, Chloroform, Benzol und Ligroïn. Sein Siedepunkt liegt bei 216°. Beim Wiedererstarren bildet er kleine Nadeln.

Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläther,



Derselbe ist schon oben beschrieben; allein um zu erfahren, ob sich dieser Aether aus der Säure und dem entsprechenden Alkohol bilde, wurde die Säure in absolutem Aethylalkohol gelöst und Salzsäuregas eingeleitet; aber ohne Erfolg. Das aus dem Silbersalz und Aethyljodid erhaltene Product war in allen Beziehungen mit dem oben beschriebenen Aethyläther identisch.

Benzenylazoximmethenylcarbonsäurebenzyläther,



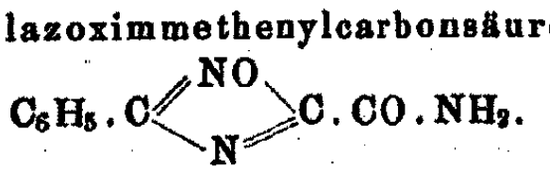
Auch dieser Aether konnte nicht durch Behandeln der freien Säure mit Benzylalkohol und Salzsäure erhalten werden. Zur Darstellung digerire man das Silbersalz mit Benzylchlorid im Schiessrohre 4 Stunden lang bei 200°. Das Reactionsproduct schüttele man mit Aether aus; beim Verdunsten desselben bleiben braune Krystalle zurück, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle rein erhalten werden. Der Benzyläther bildet schöne, lange Nadeln und schmilzt bei 105°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	68.57	68.49	—
H_{12}	12	4.29	4.33	—
N_2	28	10.00	—	10.01
O_3	48	17.14	—	—
	280	100.00		

Der Benzenylazoximmethenylcarbonsäurebenzyläther ist in Wasser unlöslich, wird jedoch ziemlich leicht von Aether und von absolutem Alkohol aufgenommen, wohingegen Chloroform ihn gar nicht und Benzol nur beim Sieden löst. Aus der Benzollösung wird er durch Ligroïn wieder gefällt. Bei 210° fängt er an, sich zu färben und über 300° geht nur ein sehr geringer Theil unzersetzt über.

Benzenylazoximmethenylcarbonsäureamid,



Es wurde versucht, dieses Derivat der Säure durch Behandeln des Aethyläthers mit Ammoniak zu erhalten. Zunächst wurde eine Lösung des Aethyläthers in alkoholischem Ammoniak 4 Tage lang

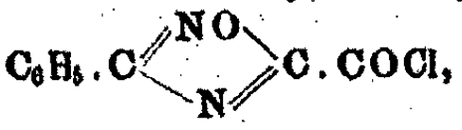
bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Bei dem Abdampfen des Alkohols krystallisirte jedoch der Aether unverändert wieder aus. Sodann wurde eine gesättigte alkoholische Ammoniaklösung mit dem Aethyläther in Druckflaschen 4—5 Stunden auf 100° erwärmt. Hierbei trat eine Veränderung des Aethers ein. Bei dem Verdunsten des Alkohols auf dem Wasserbade blieb eine weisse Krystallmasse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol schliesslich in centimeterlangen, durchsichtigen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 173° erhalten wurde. Die Verbindung schmilzt ohne Zersetzung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_9	108	57.14	57.02	—
H_7	7	3.70	3.75	—
N	42	22.23	—	22.38
O_2	32	16.93	—	—
	189	100.00		

Das Benzenylazoximmethenylcarbonsäureamid ist unlöslich in Wasser und Alkalilauge, löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform. Aus dem hiernach beschriebenen Chlorid der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure erhielt ich mit Ammoniumcarbonat ein Amid, welches sich mit der soeben beschriebenen Verbindung völlig identisch erwies.

Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid,



bildet sich bei der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf das Kaliumsalz der Benzenylazoximmethenylcarbonsäure, welches vollständig trocken angewandt werden muss. Man übergiesst es in einer mit Kühler verbundenen Retorte mit Phosphoroxychlorid, von welchem man zweckmässig einen Ueberschuss anwendet. Die Reaction ist energisch; man schüttle daher von Zeit zu Zeit das Gemenge. Nachdem man alles Phosphoroxychlorid hinzugefügt hat und die Reaction beendet ist, erhitzt man die Retorte im Paraffinbade. Bei 110° geht das überschüssige Phosphoroxychlorid über. Später destillirt zwischen 145—160° das gebildete Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid. Nach mehrmaligem Rectificiren siedet die Verbindung constant bei 153—155°.

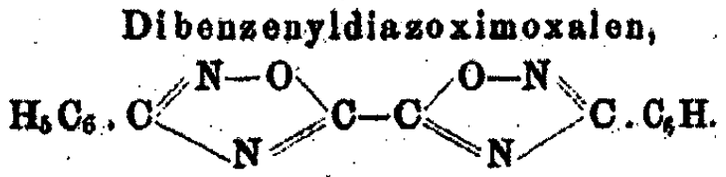
Es ist allerdings nicht leicht, auf diese Weise die letzten Spuren von anhaftendem Phosphoroxychlorid zu entfernen, wesshalb das Präparat gewöhnlich ein wenig nach dieser Verbindung riecht.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_9	108	51.80	51.88	—	—
H_5	5	2.39	2.38	—	—
N_2	28	13.55	—	13.68	—
O_2	32	15.23	—	—	—
Cl	35.5	17.03	—	—	17.12
	208.5	100.00			

Das Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid ist eine wasserklare, specifisch schwere Flüssigkeit, welche in Wasser untersinkt und dabei langsam Zersetzung erleidet. Es besitzt einen äusserst intensiven, stechenden Geruch, der besonders die Thränendrüsen reizt. Mit Chloroform und Benzol ist es ziemlich leicht mischbar, weniger leicht mit absolutem Aether und absolutem Alkohol. Mit Ammoniumcarbonat verrieben, bildet es das oben beschriebene Amid.

Dibenzenyldiazoximoxalen,

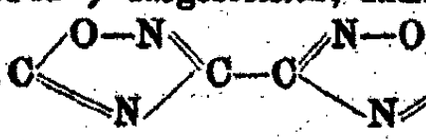


Um diese Verbindung zu erhalten, liess ich das Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid auf Benzenylamidoxim unter gleichen Bedingungen einwirken, wie ich sie bei der Darstellung des Benzenylamidoximoxalsäureäthyläthers, bezw. des Benzenylazoximmethenylcarbonsäureäthyläthers aus Chloroxalsäureäthyläther und Benzenylamidoxim innegehalten habe. Allein bei diesen Versuchen bildete sich neben salzsaurem Benzenylamidoxim nur ein harziges, braunes Product, aus welchem kein krystallisirter Körper zu isoliren war. Es wurde darauf das Natriumsalz des Benzenylamidoxims in Chloroform suspendirt und die berechnete Menge von Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid hinzugefügt.

Bei gewöhnlicher Temperatur fand selbst bei mehrtägigem Stehen keine Einwirkung statt. Die Mischung wurde sodann auf dem Wasserbade am Rückflusskühler etwa 3 Stunden lang auf 40° erwärmt. Das Natriumsalz des Benzenylamidoxims verschwand allmählich und an seine Stelle traten Chlornatriumkrystalle, woraus hervorging, dass eine Umwandlung stattgefunden hatte. Zugleich färbte sich die Flüssigkeit gelb. Nach einigen Stunden wurde das Chlornatrium abfiltrirt und die Chloroformlösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es blieben braun gefärbte Krystalle zurück, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Behandeln mit Thierkohle nahezu farblos wurden.

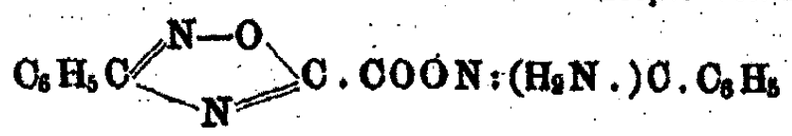
Elementaranalyse:

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	66.21	66.19	—
H_{10}	10	3.44	—	—
N_4	56	19.31	—	19.49
O_2	32	11.04	—	—
	290	100.00		

Ich nenne die vorstehende Verbindung Dibenzenyldiazoximoxalen, um sie von dem von W. Zinkeisen [1]) dargestellten, damit isomeren Oxalendiazoximdibenzenyl, $H_5C_6.C$  $C.C_6H_5$, zu unterscheiden. Ein der ersten Verbindung analog constituirtes Derivat der Bernsteinsäure hat wahrscheinlich O. Schulz [2]) in den Händen gehabt, aber der geringen davon erhaltenen Menge wegen nicht zur Analyse bringen können.

Das Dibenzenyldiazoximoxalen bildet schwach gefärbte, glänzende Blättchen vom Schmp. 142°. Es ist leicht löslich in Aether, Alkohol und Ligroïn, schwer löslich in Chloroform und unlöslich in Benzol. Kaltes Wasser löst wenig, heisses mehr von dem Körper. Derselbe kann aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, verhält sich völlig indifferent und wird von Säuren und Alkalien bei kurzem Erhitzen nicht angegriffen.

Nach den vorliegenden Erfahrungen ist die Bildung des Dibenzenyldiazoximoxalens so zu deuten, dass bei der Einwirkung von Benzenylazoximmethenylcarbonylchlorid auf das Natriumsalz des Benzenylamidoxims in einer ersten Phase der Reaction ein Körper von der Formel:



entsteht, welcher unter Wasserabspaltung sofort in die soeben beschriebene Verbindung übergeht.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2948.
[2]) Diese Berichte XVIII, 2463.

556. Hermann Zimmer: Ueber die Einwirkung von Aldehyden auf Benzenylamidoxim.

(Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXIII; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.)

Nachdem Hr. Professor Tiemann gezeigt hatte, dass das so überaus reactionsfähige Benzenylamidoxim mit Acetaldehyd unter Wasserabspaltung ein Condensationsproduct liefert [1]), versuchte ich, an einer Anzahl anderer Aldehyde die Allgemeinheit dieser Reaction nachzuweisen.

Die so erhaltenen Condensationsproducte bezeichne ich als Hydrazoxime (siehe die vorstehende Mittheilung von F. Tiemann). Sie sind sämmtlich schön krystallisirende Verbindungen, die sich beim Erwärmen ihrer angesäuerten Lösungen wie auch beim Kochen mit Natronlauge in ihre Componenten spalten lassen. Sie sind schwache Basen und bilden beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut-ätherische Lösung Chlorhydrate, welche schon durch feuchte Luft nach einiger Zeit zersetzt werden. Aus den Lösungen der Basen in concentrirter, kalter Salzsäure fällt nicht zu verdünntes Platinchlorid orangefarbene Doppelsalze, die jedoch sehr leicht zersetzlich sind. Mit Fehling'scher Lösung sowie mit Eisenchlorid geben die Hydrazoxime bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction. Kaliumpermanganat oxydirt sie ohne Schwierigkeit zu den entsprechenden Azoximen, die sich aber durch Reduction mit Natriumamalgam nicht wieder in Hydrazoxime zurückverwandeln lassen.

Den ersten Versuch stelle ich mit Phenylacetaldehyd an, welcher nach dem von Erlenmeyer [2]) angegebenen Verfahren dargestellt wurde. Die dabei zur Verwendung kommende Chlorphenylmilchsäure wurde ebenfalls nach den Vorschriften von Erlenmeyer und Lipp mit quantitativer Ausbeute gewonnen, zeigte aber von der Erlenmeyer'schen Chlorphenylmilchsäure, deren Schmelzpunkt im wasserfreien Zustande bei 104° angegeben ist, einige Abweichungen. Sie schmolz bei 56.5° und verlor bei längerem Erhitzen auf dem Wasserbad ein Molekül Krystallwasser. Dem würde ein theoretischer Gewichtsverlust von 8.24 pCt. entsprechen. Gefunden wurde I. 8.18 pCt., II. 8.23 pCt. Der Schmelzpunkt der wasserfreien Säure wurde zu 86° bestimmt. Zu demselben Resultat gelangte gleichzeitig mit mir in hiesigem Laboratorium J. Stieglitz, dem ich die folgenden analytischen Zahlen verdanke:

$$C_6H_5CH.OH.CHCl.COOH + 1H_2O = C_9H_{11}O_4Cl.$$

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2412.

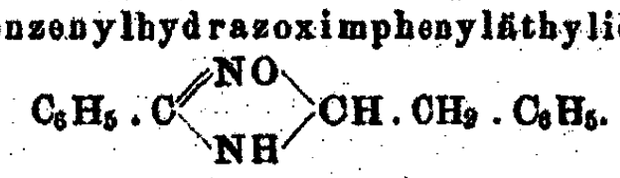
[2]) Ann. Chem. Pharm. 219, 182.

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_9	108	49.43	49.15	49.37	—
H_{11}	11	5.08	5.05	5.15	—
O_4	64	29.29	—	—	—
Cl	35.5	16.25	—	—	16.40
	218.5	100.00			

Die Umsetzung zu Phenylacetaldehyd erfolgte ohne Schwierigkeit nach dem oben erwähnten Verfahren.

Phenylacetaldehyd condensirt sich mit Benzenylamidoxim zu:

Benzenylhydrazoximphenyläthyliden,



15 Gewichtstheile Phenylacetaldehyd wurden mit 17 Theilen Benzenylamidoxim in verdünnter, alkoholischer Lösung ca. 6 Stunden am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten. Dabei wurde die anfänglich farblose Lösung allmählich grüngelb. Sobald ein Tropfen derselben, auf einem Uhrglas verdunstet, Aldehydgeruch nicht mehr hinterlässt, ist die Reaction beendet. Beim Erkalten scheidet sich alsdann ein schöner, weisser Krystallbrei aus, welcher beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol feine, weisse Nadeln lieferte. Die Ausbeute betrug ca. 95 pCt. des angewandten Benzenylamidoxims. Ebenso wurde die Verbindung erhalten, wenn Phenylacetaldehyd direct auf Benzenylamidoxim einwirkte. Die Ausbeute war aber weniger günstig als bei der ersten Darstellungsweise.

Das Benzenylhydazoximphenyläthyliden schmilzt bei 136°, ist in kaltem Wasser unlöslich, in heissem Wasser sehr schwer löslich. Aether, Chloroform und Benzol lösen es leicht. Aus letzterem wird es durch Ligroïn als weisser, voluminöser Niederschlag gefällt. Durch Salzsäure, sowie durch Alkali wird die Verbindung beim Erwärmen in ihre Componenten gespalten.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{15}	180	75.63	75.48	75.32	—
H_{14}	14	5.88	6.27	6.20	—
N_2	28	11.77	—	—	11.81
O	16	6.72	—	—	—
	238	100.00			

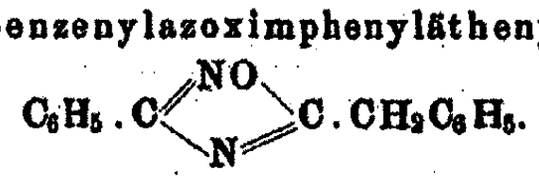
Beim Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base erhält man das Chlorhydrat als krystallinischen Niederschlag.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O,HCl$		Gefunden
Cl	12.93	13.14 pCt.

Durch Oxydation mit der berechneten Menge Kaliumpermanganat (10.6 g auf 23.8 g des Hydrazoxims) erhält man das entsprechende Azoxim.

Benzenylazoximphenyläthenyl,

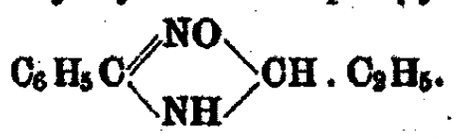


Die Oxydation wird in verdünnter, heisser, essigsaurer Lösung vorgenommen. Ein zu langes Erhitzen wie grosser Säureüberschuss ist dabei zu vermeiden. Der beim Erkalten sich bildende Krystallkuchen wird abgehoben, in absolutem Alkohol gelöst und nach dem Filtriren mit Wasser ausgefällt. Das Azoxim schmilzt bei 118° und ist unlöslich in Wasser. In Alkohol und Chloroform ist es leicht, in Aether und Benzol schwerer löslich. Alkalien wie Säuren zeigten keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{15}	180	76.27	76.03	—
H_{12}	12	5.09	5.34	—
N_2	28	11.86	—	11.97
O	16	6.78	—	—
	236	100.00		

Benzenylhydrazoximpropyliden,



13.6 g Benzenylamidoxim wurden in viel Wasser gelöst und 4.8 g Propionaldehyd hinzugegeben. Nach ungefähr 48 Stunden schieden sich schöne, weisse Krystalle aus. Genaues Einhalten der Gewichtsverhältnisse wie Reinheit des Aldehyds sind wesentlich für das Gelingen der Reaction. Zur Analyse wurde die Substanz aus heissem Wasser umkrystallisirt und ihr Schmelzpunkt bei 64° bestimmt. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, Benzol wie auch in Ligroïn. Salzsäure und Alkalien bewirkten beim Erwärmen wieder Spaltung, welche sich durch den deutlich wahrnehmbaren Geruch nach Propionaldehyd bemerkbar machte.

Elementaranalyse:

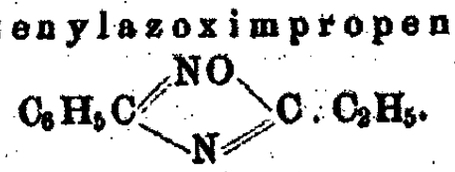
	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{10}	120	68.18	67.74	68.15	—
H_{12}	12	6.82	7.09	7.19	—
N_2	28	15.91	—	—	16.17
O	16	9.09	—	—	—
	176	100.00			

Durch Einleiten von Salzsäuregas in die absolut ätherische Lösung der Base wurde das Chlorhydrat ausgeschieden.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O.HCl$	Gefunden
Cl 16.71	16.63 pCt.

Benzenylazoximpropenyl,

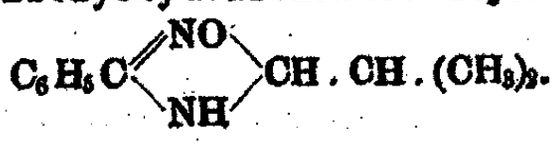


17.6 g Benzenylhydrazoximpropyliden wurden durch 10.6 g Kaliumpermanganat in verdünnter essigsaurer Lösung oxydirt. Das sich dabei bildende Oel wurde mit Wasserdampf übergetrieben, im Scheidetrichter getrennt und der Rest dem Wasser durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Nach wiederholtem Fractioniren ging das fast farblose Oel constant bei 230—235° über, erstarrte jedoch auch in einer Kältemischung nicht. Es löst sich in Alkohol und wird aus dieser Lösung durch Wasser als Oel gefällt. Säuren und Alkalien hatten keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.
C_{10}	120	68.97	68.75	—
H_{10}	10	5.75	5.89	—
N_2	28	16.09	—	15.87
O	16	9.19	—	—
	174	100.00		

Benzenylhydrazoximisobutyliden,



Die Verbindung entsteht, wenn man äquimolekulare Mengen von Benzenylamidoxim und Isobutylaldehyd in verdünnter wässeriger Lösung, der man wenig Alkohol hinzufügt, zusammenbringt. Nach

tüchtigem Schütteln lässt man die Mischung mehrere Tage an einem warmen Orte stehen. Das Hydrazoxim scheidet sich dabei als schön weisse Krystallmasse aus, die aus heissem Wasser in langen, glänzenden, seidenweichen Nadeln krystallisirt. Die Ausbeute betrug gegen 100 pCt. des angewandten Benzenylamidoxims. Der Schmelzpunkt wurde bei 96° gefunden.

Die Substanz löst sich nicht in kaltem Wasser. Leicht löslich ist sie in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol. In Ligroïn ist sie in der Kälte schwer, beim Erwärmen leicht löslich. In kalter concentrirter Salzsäure löst sie sich gleichfalls. Verdünnte Säuren wirken in der Kälte nicht ein, dagegen tritt schon bei gelindem Erwärmen die Spaltung in beide Componenten ein. Natronlauge bewirkt gleichfalls Spaltung.

Elementaranalyse:

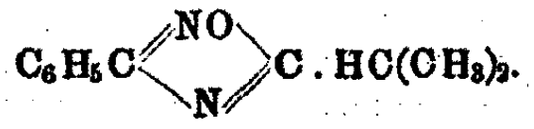
	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	69.47	69.41	—
H_{14}	14	7.37	7.58	—
N_2	28	14.74	—	14.89
O	16	8.42	—	—
	190	100.00		

Das Chlorhydrat wurde in gleicher Weise wie bei den bereits beschriebenen Verbindungen erhalten.

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

Ber. für $C_{11}H_{14}N_2O, HCl$	Gefunden
Cl 15.67	15.49 pCt.

Benzenylazoximisobutenyl,

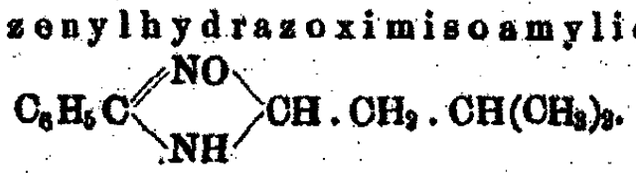


9.5 g des Hydrazoxims wurden mit 5.3 g Kaliumpermanganat in stark verdünnter essigsaurer Lösung vorsichtig oxydirt. Es bildete sich anfangs eine milchige Trübung, dann schieden sich Tropfen eines farblosen Oeles aus, welches sich mit Wasserdämpfen übertreiben liess. Die Hauptmasse des Oeles wurde im Scheidetrichter vom Wasser getrennt, der Rest mit Aether ausgezogen. Nach mehrmaliger Fraction ergab sich als Siedepunkt 253—255°. Das Azoxim löst sich in Alkohol, Aether, und Chloroform und kann aus der alkoholischen Lösung mit Wasser gefällt werden. Alkalien wie Säuren zeigen keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{11}	132	70.21	70.45	—
H_{12}	12	6.38	6.69	—
N_2	28	14.89	—	14.80
O	16	8.52	—	—
	188	100.00		

Benzenylhydrazoximisoamyliden,



13.6 g Benzenylamidoxim wurden in 1 L Wasser gelöst und dann 8.6 g Valeraldehyd hinzugefügt. Auch empfiehlt es sich, um leichtere Lösung des Valeraldehyds zu bewirken, die Flüssigkeit mit etwas Alkohol zu versetzen. Nach tüchtigem Durchschütteln machte sich Trübung bemerkbar und nach 36 Stunden hatte sich ein dicker, weisser Krystallbrei ausgeschieden, welcher aus stark verdünntem Alkohol in feinen, weissen Nadeln krystallisirte. Die Ausbeute war eine quantitative. Die Substanz ist nicht in kaltem Wasser, schwer in heissem Wasser löslich. In Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol löst sie sich leicht. In Ligroïn ist sie schwer löslich, es ist jedoch nicht möglich sie mit Ligroïn aus der Benzollösung zu fällen. Sie schmilzt bei 83.0 und wird analog den übrigen Hydrazoximen durch Säuren wie Alkalien in Amidoxim und Aldehyd unter Aufnahme eines Moleküls Wasser gespalten. Die Bildung des Chlorhydrats geschieht ebenfalls wie bei den bereits beschriebenen Hydrazoximen.

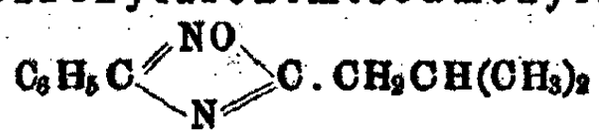
Elementaranlyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{12}	144	70.59	70.55	70.54	—
H_{16}	16	7.84	8.17	8.23	—
N_2	28	13.73	—	—	13.79
O	16	7.84	—	—	—
	204	100.00			

Chlorbestimmung im chlorwasserstoffsauren Salz:

Berechnet für $C_{12}H_{16}N_2O, HCl$		Gefunden
Cl	14.76	15.01 pCt.

Benzenylazoximisoamenyl,



Die Oxydation des Benzenylhydrazoximisoamylidens wurde gleichfalls in verdünnter, essigsaurer Lösung vorgenommen. Aus dem

Oxydationsgemisch wurde dann das Azoxim mit Wasserdämpfen übergetrieben, im Scheidetrichter getrennt und die gelöst bleibenden Reste mit Aether extrahirt. Das durch wiederholtes Fractioniren gereinigte Oel zeigte einen constanten Siedepunkt bei 257°, war fast farblos, besass schwach aromatischen Geruch und wurde weder im luftverdünnten Raum noch in einer Kältemischung fest. Es löste sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und wurde aus der alkoholischen Lösung durch Wasser als Oel gefällt. Alkalien wie Säuren gaben auch hier keine Einwirkung.

Elementaranalyse:

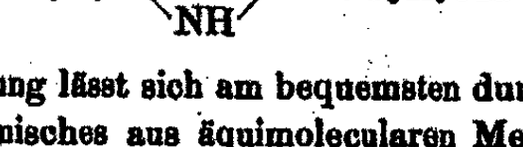
	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{13}	144	71.29	71.69	71.41	—
H_{14}	14	6.93	7.26	7.26	—
N_2	28	13.86	—	—	13.68
O	16	7.92	—	—	—
	202	100.00			

Während die Condensation des Benzenylamidoxims mit den Aldehyden der Fettreihe ohne jede Schwierigkeit erfolgt — auch Formaldehyd liefert in wässeriger Lösung ein Reactionsproduct — verläuft dieselbe Reaction in der aromatischen Reihe weniger glatt.

Benzaldehyd lieferte sowohl bei dem Arbeiten in verdünnter alkoholischer Lösung als auch bei directer Einwirkung auf Benzenylamidoxim nicht das Hydrazoxim, sondern gleich das bei 107° schmelzende Dibenzenylazoxim.

Leichter bildet sich das

Benzenylhydrazoximsalicilden,



Diese Verbindung lässt sich am bequemsten durch längeres gelindes Erhitzen eines Gemisches aus äquimolecularen Mengen von Benzenylamidoxim und Salicylaldehyd gewinnen. Nach dem Erkalten erstarrt das Gemisch zu einem festen Krystallkuchen, welcher aus Alkohol umkrystallisirt wird. Vermischt man die Lösungen des Benzenylamidoxims und des Salicylaldehyds in verdünntem Alkohol und lässt das Gemisch mehrere Wochen stehen, so scheidet sich das Hydrazoxim in schönen, weissen Nadeln aus. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz liegt bei 155°.

Das bei der obigen Umsetzung intact gebliebene Phenolhydroxyl des Salicylaldehyds bedingt die Löslichkeit des Benzenylhydrazoximsali-

cidens in Alkalilauge. Salzsäure scheidet es wieder aus dieser Lösung aus. In Wasser ist es sehr schwer, in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich.

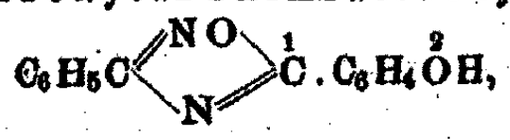
In verdünntem Alkohol gelöst, giebt die Verbindung mit Eisenchlorid rothbraune bis violette Färbung.

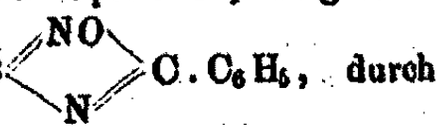
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{44}	168	70.00	69.65	—
H_{12}	12	5.00	5.02	—
N_2	28	11.67	—	11.71
O_2	32	13.33	—	—
	240	100.00		

Durch Oxydation mit Kaliumpermanganat liess sich die Substanz überführen in:

Benzenylazoximsalicenyl,



welches sich von dem von Spilker[1]) dargestellten Salicenylazoximbenzenyl,  durch die verschiedene Lage des Sauerstoffatoms und der doppelten Bindungen unterscheiden sollte. In ihrem chemischen Verhalten sind jedoch beide Isomere gleich; auch die Schmelzpunkte und Löslichkeitsverhältnisse derselben stimmen überein.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	70.59	70.10	—
H_{10}	10	4.20	4.53	—
N_2	28	11.77	—	12.11
O_2	32	13.44	—	—
	248	100.00.		

Die soeben mitgetheilten Beobachtungen deuten darauf hin, dass bei der Darstellung eines der beiden zuletzt erwähnten Azoxime eine Atomumlagerung stattfindet.

[1]) Diese Berichte XXII, 2780.

559. Julius Stieglitz: Ueber das Verhalten der Amidoxime gegen Diazobenzolverbindungen.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. DCCLXXIV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Die Amidoxime verhalten sich vielfach wie primäre Amine. Es war mithin nicht ausgeschlossen, dass bei dem Zusammentreffen eines Amidoxims mit Diazobenzolchlorid nach der Gleichung

$$C_6H_5.N:N.Cl + 2R.C(:NOH)(.NH_2) = R.C(:NOH)(.NH.N:N.C_6H_5) + R.C(:NOH)(.NH_2),HCl$$

neben Amidoximchlorhydrat eine dem Diazoamidobenzol analog zusammengesetzte Verbindung entstehe.

Der Versuch hat gezeigt, dass die Reaction in einem anderen Sinne verläuft. Es ist mir gelungen, den Verlauf der Reaction klarzustellen, und berichte ich im Folgenden über die dabei gemachten Erfahrungen.

Einwirkung von Benzenylamidoxim auf Diazobenzolchlorid.

Aequimolekulare Mengen von Benzenylamidoximchlorhydrat und Diazobenzolchlorid, das letztere durch genaues Ausdiazotiren der äquivalenten Menge salzsauren Anilins erhalten, wurden in wässeriger Lösung bei Zimmertemperatur zusammengebracht. Auf Zusatz von Natronlauge, ebenfalls im äquivalenten Verhältnis, fiel unter lebhafter Gasentwickelung ein gelber Körper nieder, der sich in der alkoholischen Flüssigkeit rasch zersetzte. Ein besseres Resultat erhält man, wenn man 2 Moleküle Benzenylamidoxim anwendet und diese in ätherischer Lösung mit der wässerigen Diazobenzolchloridlösung schüttelt. Nach wenigen Augenblicken fällt ein dichter, nun unverändert bleibender Niederschlag. Der Aether färbt sich dabei gelb und hinterlässt beim Verdunsten Diazoamidobenzol, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht in kleinen, gelben, bei 97° schmelzenden Nadeln gewonnen werden konnte.

Der erwähnte Niederschlag wird durch vorsichtiges Waschen mit Aether, der nur wenig davon aufnimmt, von anhaftendem Diazoamidobenzol befreit und dann aus Benzol umkrystallisirt. So wird eine Verbindung gewonnen, welche in farblosen, perlmutterglänzenden Blättchen krystallisirt und constant bei 124—125° schmilzt.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	70.29	70.19	—
H_{13}	13	5.45	5.66	—
N_3	42	17.57	—	17.48
O	16	6.69	—	—
	239	100.00		

Die gefundenen Zahlen entsprechen einer Verbindung von der Formel $C_{14}H_{13}N_3O$, welche durch Vereinigung von 1 Mol. Benzenylamidoxim mit 1 Mol. Benzonitril entstanden gedacht werden kann.

Schon diese Zahlen deuten darauf hin, dass nicht ein Rest des Diazobenzolchlorids an der Bildung des obigen Körpers betheiligt ist. Um in dieser Beziehung Gewissheit zu erlangen, habe ich versucht, die beschriebene Umwandlung des Benzenylamidoxims durch diazobenzolsulfonsaures Natrium zu bewirken.

Einwirkung von Benzenylamidoxim auf diazobenzolsulfonsaures Natrium.

Die Reaction geht in diesem Falle in der That noch glatter und schneller vor sich als bei der Anwendung von Diazobenzolchlorid. Als das beste Verfahren erwies sich, zu der wässerig concentrirten Lösung von 1—2 Mol. diazobenzolsulfonsaurem Natrium eine Lösung von 1 Mol. Benzenylamidoximchlorhydrat hinzuzufügen. Man arbeitet zweckmässig mit kleinen Mengen, 4 bis 5 g, auf einmal und muss darauf sehen, dass die Diazolösung einen ganz geringen Ueberschuss von Säure enthält. Ohne Beachtung dieser Vorsichtsmaassregeln nimmt die Ausbeute ausserordentlich ab.

Der bei dieser Reaction erhaltene Niederschlag wurde mit verdünnter Ammoniaklösung gewaschen und so fast farblos erhalten. Aus Benzol umkrystallisirt, zeigte er denselben Schmelzpunkt (124 bis 125°) und dieselbe Krystallform wie die mit Diazobenzolchlorid erhaltene Verbindung. Es wurde besonders constatirt, dass die Verbindung keinen Schwefel enthält, und ihre Identität mit der vorher beschriebenen Substanz ausserdem durch die nachstehende Elementaranalyse erwiesen:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	70.29	70.08	—
H_{13}	13	5.45	5.60	—
N_3	42	17.57	—	17.64
O	16	6.69	—	—
	239	100.00		

Verlauf der Reaction.

Damit war sicher festgestellt, dass die Diazoverbindungen die Reaction zwar bewirken, aber keinen Bestandtheil an den sich ausscheidenden Körper abtreten. Der berechneten Formel entspricht, wie schon bemerkt, eine Verbindung, bestehend aus 1 Mol. Benzenylamidoxim und 1 Mol. Benzonitril: $C_7H_5N + C_7H_8N_2O = C_{14}H_{13}N_3O$.

Nun ist es bislang auf keine Weise gelungen, die obige Verbindung direct aus Benzenylamidoxim und Benzonitril zu erhalten. Die

Bildung derselben wird indessen leicht verständlich, wenn man annimmt, dass Diazobenzolchlorid aus 2 Mol. Benzenylamidoxim 1 Mol. Hydroxylamin abspaltet. Ein derartiger Vorgang würde sich durch die folgende Gleichung veranschaulichen lassen:

$$2\,C_6H_5C(:NOH)(NH_2) + 2\,C_6H_5N_2Cl = C_{14}H_{13}N_3O + C_6H_5N_2 . NHC_6H_5 + N_2O + 2\,HCl.$$

In der That sind alle in dieser Gleichung vorgesehenen Zersetzungsproducte nachgewiesen worden. Dass neben der Verbindung $C_{14}H_{13}N_3O$ Diazoamidobenzol auftritt, habe ich bereits angeführt. Das bei der angegebenen Zersetzung sich entwickelnde Gas giebt sich durch die Eigenschaft, einen glimmenden Holzspan zu entflammen, leicht als Stickoxydul zu erkennen. Dass bei der obigen Umsetzung Salzsäure gebildet wird, bedarf kaum der besonderen Erwähnung. Die Einwirkung der Diazobenzolverbindungen auf Benzenylamidoxim wird noch leichter verständlich, wenn man sich daran erinnert, dass Diazobenzolchlorid in wässeriger Lösung unter Umständen wie eine Lösung, die Anilin und salpetrige Säure enthält, wirkt. Auf diesen Umstand hat zumal E. Fischer[1]) aufmerksam gemacht. Die Rückbildung von Anilin aus Diazobenzolchlorid macht die Bildung von Diazoamidobenzol verständlich. Die aus Diazobenzolchlorid gleichzeitig entstehende salpetrige Säure aber muss die Entwickelung von Stickoxydul veranlassen, da Tiemann und Krüger[2]) nachgewiesen haben, dass Benzenylamidoxim durch salpetrige Säure gemäss der Gleichung:

$$C_6H_5C(:NOH)(.NH_2) + HNO_2 = C_6H_5 . CO . NH_2 + H_2O + N_2O$$

in Benzamid, Wasser und Stickoxydul zerlegt wird. In dem vorliegenden Falle hat man sich vorzustellen, dass Diazobenzolchlorid nach der Gleichung:

$$C_6H_5N:N . N . Cl + H_2O = C_6H_5NH_2 + NOCl$$

in Anilin und Nitrosylchlorid zerfällt und dass letzteres sich mit 2 Mol. Benzenylamidoxim gemäss der Gleichung:

$$2[C_6H_5 . C(:NOH)(.NH_2)] + NOCl = C_{14}H_{13}N_3O + N_2O + H_2O + HCl$$

zu dem erwähnten Condensationsproducte des Benzenylamidoxims, Stickoxydul, Wasser und Salzsäure umsetzt.

Aus dieser Gleichung ist ersichtlich, dass die obige Condensation zu Stande kommt, indem aus 2 Mol. Benzenylamidoxim eine Oximidgruppe eliminirt wird und gleichzeitig zwei Wasserstoffatome aboxydirt werden. Die Annahme ist mithin von vornherein wahrscheinlich, dass

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 190, 96.

[2]) Diese Berichte XVII, 1687.

der durch die Oximidgruppe innegehabte Platz von einem zweiwerthigen Benzenylamidoximrest: C_7H_6NO eingenommen wird und dass dem neuen Körper die durch die folgende, noch nicht völlig auseinandergezogene Formel: $C_6H_5C(:C_7H_6NO)(NH_2)$ erläuterte Constitution zukommt. Aus Gründen, welche ich im Folgenden weiter erläutern werde, habe ich die Substanz Benzenylhydrazoximamidobenzyliden genannt.

Wenn die vorstehende Interpretation der Bildung des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens zutrifft, so muss diese Verbindung auch zu erhalten sein, wenn man gemäss der Gleichung:

$$2[C_6H_5C(:NOH)(.NH_2)] + HNO_2 = C_6H_5C(:C_7H_6NO).NH_2 + N_2O + 2H_2O$$

salpetrige Säure auf einem Ueberschuss von Benzenylamidoxim einwirken lässt.

Hält man die von Tiemann und Krüger[1]) angegebenen Versuchsbedingungen inne, so entstehen bei der Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Benzenylamidoxim nur Benzamid und Stickoxydul; wenn man aber zu der wässerigen Lösung von 2 Mol. Benzenylamidoxim und 1 Mol. Natriumnitrit nur sehr allmählich Salzsäure fügt, so bilden sich ausser Stickoxydul und neben Benzamid deutlich nachweisbare Mengen von Benzenylhydrazoximamidobenzyliden. Beide Körper sind durch Behandeln des Gemisches mit mässig concentrirter Salzsäure, welche das Benzamid löst und das Benzenylhydrazoximamidobenzyliden ungelöst zurücklässt, unschwer von einander zu trennen.

Wenn man auf Amidoxime andere Oxydationsmittel einwirken lässt, so wird ebenfalls die Oximidgruppe dieser Körper zuerst angegriffen. Man durfte mithin erwarten, dass das Benzenylamidoxim unter der Einwirkung von Oxydationsmitteln allgemeiner in Benzenylhydrazoximamidobenzyliden übergeführt werde. Der Versuch hat auch diese Voraussetzung bestätigt.

Wenn man z. B. in wässeriger Lösung Ferricyankalium und Benzenylamidoxim in den durch die Gleichung:

$$4[C_6H_5C(:NOH)(.NH_2)] + 2[Ka_6Fe_2(CN)_{12}] + 4KaHO = 2C_{14}H_{13}N_3O + 4Ka_4Fe(CN)_6 + 5H_2O + N_2O$$

gegebenen Verhältnissen in alkalischer Lösung zusammenbringt, so scheidet sich alsbald Benzenylhydrazoximamidobenzyliden in glänzenden Blättchen aus. Die auf letzterem Wege erhaltenen Ausbeuten sind allerdings nur gering. Energischer wirkende Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat, zersetzen Benzenylamidoxim rasch unter Bildung von Benzonitril, welches in geringer Menge auch bei Einwirkung schwacher Oxydationsmittel entsteht.

---

[1]) loc. cit.

Eigenschaften des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens.

Das auf den angeführten verschiedenen Wegen erhaltene Benzenylhydrazoximamidobenzyliden krystallisirt in rhombischen Täfelchen und schmilzt unter Bildung von Benzonitril und Benzenylamidoxim bei 124—125°. Es löst sich nicht in Wasser, wenig in Aether, etwas mehr in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform. Die Verbindung wird aus der Lösung in Chloroform und Benzol durch Ligroïn und aus der Lösung in Alkohol durch Wasser gefällt.

Sie besitzt keine sauren, sondern nur schwach basische Eigenschaften, ihr Chlorhydrat kann jedoch nur auf einem Umwege durch Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung der Substanz erhalten werden. Bei gewöhnlicher Temperatur greifen verdünnte Säuren und Alkalien Benzenylhydrazoximamidobenzyliden überhaupt nicht an. Kocht man dasselbe mit Alkalilauge, so zerfällt es sofort in Benzonitril und Benzenylamidoxim, welche Spaltung an dem Auftreten des charakteristischen Benzonitrilgeruches und dem äusserst charakteristischen Benzenylamidoximkupferniederschlage, den Fehling'sches Reagens in der Lösung hervorruft, leicht zu erkennen ist.

Salzsäure greift Benzenylhydrazoximamidobenzyliden etwas schwieriger an.

Erhitzt man das Benzenylhydrazoximamidobenzyliden im Einschlussrohr mit concentrirter Salzsäure 2—3 Stunden auf 100°, so werden als Spaltungsproducte Benzenylamidoxim, Benzoësäure, Dibenzenylazoxim und Ammoniak erhalten. Erhitzt man Benzenylhydrazoximamidobenzyliden mit Eisessig, oder in alkoholischer Lösung mit wenig Salzsäure, oder erhitzt man das später beschriebene Chlorhydrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens für sich allein, so geht die Verbindung unter Ammoniakabspaltung sofort in Dibenzenylazoxim, $C_6H_5 . C\begin{matrix}=N-O\\-N=\end{matrix}C . C_6H_5$, über.

Durch Eisenchlorid werden Lösungen des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens nicht gefärbt. Erhitzt man die Verbindung im geschlossenen Rohr mit Schwefelkohlenstoff auf 100°, so wird die von Louis H. Schubart[1]) aus Schwefelkohlenstoff und Benzenylamidoxim dargestellte Verbindung von der Formel $C_8H_6N_2S_2$ gebildet, was unschwer verständlich ist, wenn man sich erinnert, dass Benzenylhydrazoximamidobenzyliden bei höherer Temperatur mit grösster Leichtigkeit in Benzenylamidoxim und Benzonitril zerfällt.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2442.

Benzenylhydrazoximamidobenzylidenchlorhydrat erhält man durch Einleiten von Salzsäuregas in die Chloroformlösung der Verbindung. Das Benzenylhydrazoximamidobenzylidenchlorhydrat scheidet sich dabei als schneeweisse Masse ab, die unter dem Mikroscop als ein Haufwerk von feinen, gut ausgebildeten kurzen Nadeln erscheint.

Chlorbestimmung:

	Berechnet für $C_{14}H_{13}N_3O$, HCl	Gefunden I.	Gefunden II.
Cl	12.89	13.80	13.52 pCt.

Das Zuviel an Chlor bei diesen Analysen rührt von geringen Mengen beigemengten Chlorammoniums her, da man auch unter den soeben angegebenen Bedingungen die Spaltung des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens in Ammoniak und Dibenzenylazoxim nicht völlig vermeiden kann.

Das Chlorhydrat ist in Wasser löslich und scheidet allmählich beim Stehen, sofort auf Zusatz von Alkalilauge, die unveränderte Base ab. Das Salz schmilzt bei 144—145° und geht zwischen 145 und 150° unter Abspaltung von Salmiak und Bildung kleiner Mengen von Benzonitril in Dibenzenylazoxim über. Diese Umwandlung vollzieht sich in vollständig glatter Weise, wenn man die alkoholische Lösung des Chlorhydrats einige Augenblicke kocht.

Das Platindoppelsalz des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens wird aus einer schnell und klar filtrirten wässerigen Lösung seines Chlorhydrats durch Platinchlorid als blassgelber, anscheinend amorpher Niederschlag gefällt. Derselbe wird sofort auf einem Filter gesammelt, mit Wasser, Alkohol und nach dem Trocknen noch mit warmem Chloroform gewaschen. Das Platindoppelsalz schmilzt bei 125.5° und schwärzt sich zwischen 130 und 140°. Dasselbe musste exsiccatortrocken zur Analyse gebracht werden, da es sich bei längerem Erhitzen auf 100° unter Abgabe von Benzonitril zersetzte. Aus diesem Grunde konnte auch keine directe Krystallwasserbestimmung ausgeführt werden.

Die damit angestellten Analysen entsprechen der Formel:

$$[(C_{14}H_{13}N_3O_2), HCl]_2PtCl_4 + 2H_2O.$$

		Theorie	Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
Pt	194	21.02	21.20	21.20	—
H_{32}	32	3.46	—	—	3.43
C_{28}	336	36.40	—	—	36.19
Cl_6	213	23.08	—	—	—
N_6	84	9.10	—	—	—
O_4	64	6.94	—	—	—
	923	100.00			

Das wasserfreie Salz, $(C_{14}H_{13}N_3O)_2H_2PtCl_6$, würde verlangen:
Pt 21.87, H 3.16, C 37.88 pCt.

Die Analysen I und II sind mit Präparaten verschiedener Darstellungen ausgeführt worden. — Das Platinsalz ist unlöslich in Wasser sowie Alkohol und wird beim Kochen mit Wasser zersetzt.

Das Pikrat des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens erhält man als goldgelben Niederschlag, wenn man die Verbindung mit Pikrinsäure in alkoholischer Lösung zusammenbringt und Wasser hinzufügt. Das Salz schmilzt bei 148—149°. Beim Erhitzen verpufft es schwach unter Verbreitung des Geruches nach Benzonitril.

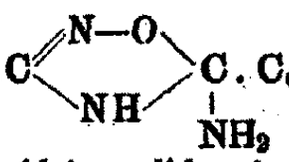
Constitution des Benzenylhydrazoximamidobenzylidens.

Um zu einer allen Eigenschaften und den bislang studirten Umsetzungen der vorstehend beschriebenen Verbindung Rechnung tragenden Constitutionsformel zu gelangen, muss man sich zunächst des leichten Zerfalles der Verbindung in Benzonitril und Benzenylamidoxim und ihrer Bildung aus 2 Mol. Benzenylamidoxim unter Herausnahme einer Oximidgruppe und Aboxydation von 2 Wasserstoffatomen erinnern, welche Ueberlegungen zu der bereits mitgetheilten, noch nicht völlig auseinandergezogenen Formel $C_6H_5.C(:C_7H_6N_2O)(.NH_2)$ führen.

Die Substanz zeigt nicht mehr saure Eigenschaften, auch wird die Anwesenheit einer freien Oximidgruppe im Molekül derselben nicht durch eine auf Zusatz von Eisenchlorid eintretende Farbenerscheinung angezeigt.

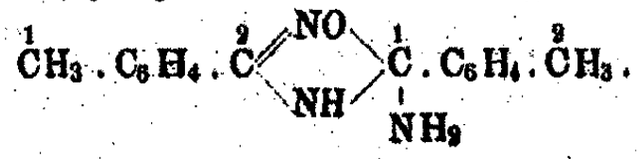
Die Verbindung ist gegen überschüssige salpetrige Säure ähnlich beständig wie Säureamide, und bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff erfolgt kein Austausch einer Imidgruppe gegen ein Schwefelatom. Der Körper kann demnach eine freie Imidgruppe (:NH) ebenfalls nicht enthalten.

In ihrem chemischen Verhalten zeigt die Verbindung die grösste Aehnlichkeit mit den in der Mittheilung des Hrn. Zimmer erörterten Hydrazoximen und stimmt mit diesen auch darin überein, dass sie mit grösster Leichtigkeit in ein Azoxim übergeht, woraus mit grosser Wahrscheinlichkeit gefolgert werden darf, dass sie den Hydrazoximen analog constituirt ist.

Trägt man allen im Vorstehenden angeführten Gründen Rechnung, so ergiebt sich zur Zeit als wahrscheinlichste Constitutionsformel der Substanz die folgende:  ich habe sie daher als Benzenylhydrazoximamidobenzyliden bezeichnet.

Um die mitgetheilten Beobachtungen weiter zu controliren, habe ich nicht unterlassen, einige dem Benzenylhydrazoximamidobenzyliden analog zusammengesetzte Verbindungen darzustellen.

o-Homobenzenylhydrazoximamido-*o*-homobenzyliden,



Das von Louis H. Schubart[1]) zuerst dargestellte *o*-Homobenzenylamidoxim giebt unter der Einwirkung von diazobenzolsulfonsaurem Natrium ohne Schwierigkeit die erwartete Verbindung. Dieselbe scheidet sich als wenig gefärbter Niederschlag ab. Aus Chloroform durch Ligroïn gefällt, stellt der Körper schöne, weisse Krystalle dar, welche unter dem Mikroskop als kleine Prismen erscheinen und bei 109—110° schmelzen. Dieselben sind sehr leicht in Chloroform, weniger in Aether und leicht in Benzol sowie Alkohol löslich und unlöslich in Säuren, Alkalien und Wasser. Salzsäure spaltet den Körper bei 100° im Einschlussrohr in *o*-Toluylsäure (Schmelzpunkt 103°), *o*-Tolunitril und das entsprechende Amidoxim. Mit Fehling'scher Lösung erfolgt ebenfalls die charakteristische Spaltung in Nitril und Amidoxim, welches letztere durch Ueberführung in die schmutziggrüne Kupferverbindung leicht nachzuweisen ist.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{16}	192	71.91	71.70	—	—
H_{17}	17	6.37	6.50	—	—
N_3	42	15.73	—	15.55	15.78
O	16	5.99	—	—	—
	267	100.00			

Das *o*-Homobenzenylhydrazoximamido-*o*-homobenzyliden, welches während der kühleren Jahreszeit beständig ist und hübsche weisse Krystalle bildet, zersetzte sich bei der anhaltenden Hitze der letzten Sommermonate zu einem aus *o*-Homobenzenylamidoxim und *o*-Homobenzonitril bestehenden Oele.

Die Reindarstellung des Körpers bietet unter diesen Bedingungen sehr erhebliche Schwierigkeiten dar. Es ist mir aus diesem Grunde nicht gelungen, davon im letzten Sommer genügende Mengen zu erhalten, um den glatten Uebergang desselben in das zugehörige Azoxim scharf nachzuweisen.

[1]) Diese Berichte XXII, 2438.

Da dieses zur Zeit noch unbekannt ist, habe ich es zunächst auf anderem Wege bereitet. Aus diesem Anlass sind die zunächst folgenden Versuche angestellt worden:

o-Homobenzoyl-*o*-homobenzenylamidoxim,

$$\overset{1}{C}H_3 . C_6H_4\overset{2}{C}(:NO . \overset{2}{C}O . C_6H_4 . \overset{1}{C}H_3)(. NH_2).$$

Diese Verbindung wurde beim Zusammenbringen von *o*-Homobenzenylamidoxim mit *o*-Toluylsäurechlorid erhalten. Aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildet sie seidenglänzende, asbestähnliche, weisse Nadeln, welche constant bei 117—118° schmelzen, leicht löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol und fast unlöslich in heissem wie kaltem Wasser sind. Säuren lösen den Körper, Alkalien nicht.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	71.64	71.45	—
H_{16}	16	5.97	5.98	—
N_2	28	10.45	—	10.27
O	32	11.94	—	—
	268	100.00		

Bei 180° spaltet der Körper Wasser ab und geht glatt über in

Di-*o*-homobenzenylazoxim,

Nach mehrfachem Umkrystallisiren aus Alkohol wird das Azoxim in seidenartigen, haarfeinen Nadeln erhalten, die bei 58—59° schmelzen; sie sind äusserst leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform löslich und zerfliessen bereits, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit Chloroformdämpfen in Berührung kommen.

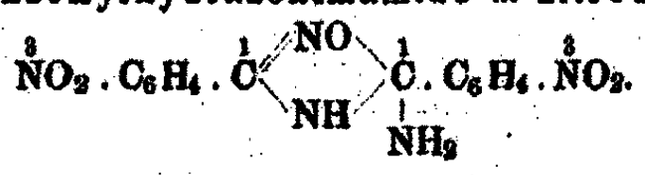
Das Di-*o*-homobenzenylazoxim ist sowohl mit Alkohol- als mit Wasserdämpfen flüchtig und äusserst leicht auch für sich allein sublimirbar.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{16}	192	76.80	77.39	—
H_{14}	14	5.60	5.75	—
N_2	28	11.20	—	11.37
O	16	6.40	—	—
	250	100.00		

Eine zweite dem Benzenylhydrazoximamidobenzyliden analog zusammengesetzte Verbindung wurde aus dem *m*-Nitrobenzenylamidoxim gewonnen.

m-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden,



m-Nitrobenzenylamidoxim giebt beim Behandeln mit diazobenzolsulfonsaurem Natron sofort einen gelben, beständigen Niederschlag. Da die Verbindung sich in allen neutralen Lösungsmitteln als nahezu unlöslich erwies, wurde sie gereinigt, indem man sie mit verdünntem Ammoniak auswusch, bis die Flüssigkeit farblos ablief, sie alsdann mit warmem Wasser und schliesslich mit siedendem absolutem Alkohol behandelte. Es gelingt so leicht, alle anhaftenden Verunreinigungen zu entfernen. So dargestellt, bildet sie schwach gelblich gefärbte Flocken, die im Schmelzpunkt, Aussehen und Verhalten mit anderen, aus viel Alkohol umkrystallisirten Proben der nämlichen Substanz übereinstimmten.

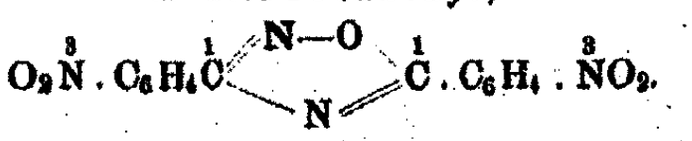
Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	II.	III.
C_{14}	168	51.07	51.29	—	—
H_{11}	11	3.34	3.57	—	—
N_5	70	21.28	—	21.22	21.13
O_5	80	24.31	—	—	—
	329	100.00			

Das *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden löst sich, wie schon gesagt, ausserordentlich schwer in Alkohol (im Verhältniss von etwa 1:2000 Theilen), noch weniger in Benzol und Chloroform, und gar nicht in Aether, Wasser, Säuren und Alkalien. Sein Schmelzpunkt liegt bei 150—151°.

Beim Kochen mit Alkalien wird die Verbindung in *m*-Nitrobenzenylamidoxim und *m*-Nitrobenzonitril gespalten. Letzteres tritt indessen nicht als solches auf, sondern wird unter Ammoniakentwicklung alsbald zu *m*-Nitrobenzoësäure verseift. Die Flüssigkeit färbt sich tiefgelb, indem sie die Natriumsalze der *m*-Nitrobenzoësäure und des *m*-Nitrobenzenylamidoxims aufnimmt. Gleichzeitig entstehen geringe Mengen einer weissen, in Säuren und Alkalien unlöslichen Verbindung, welche sich als identisch mit dem hiernach beschriebenen *m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl erwiesen hat.

Ueberführung des *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzylidens in *m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl,



Diese unter Austritt von Ammoniak erfolgende Condensation lässt sich bewirken, indem man das *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden mit kalter concentrirter Schwefelsäure übergiesst. Es löst sich darin in wenigen Minuten. Giesst man die Flüssigkeit alsdann in das doppelte Volum kalten Wassers, so scheidet sich das gebildete Azoxim sofort aus. Durch einen besonderen Versuch wurde constatirt, dass unter gleichen Bedingungen ein Gemenge von *m*-Nitrobenzenylamidoxim und *m*-Nitrobenzonitril keine Spur Azoxim liefert. Es erhellt daraus, dass der beschriebene Uebergang ein directer ist und dass dabei das *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden keineswegs zuerst in die genannten beiden Verbindungen zerfällt.

Dieselbe Umwandlung erfolgt, wenn man das *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden mit Essig übergiesst, einmal aufkocht und darauf mit Wasser verdünnt.

Da das *m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl noch nicht bekannt ist, habe ich dasselbe auch auf dem gewöhnlichen Wege durch Einwirkung von *m*-Nitrobenzoylchlorid auf *m*-Nitrobenzenylamidoxim dargestellt und völlig identisch mit der durch concentrirte Schwefelsäure oder Eisessig aus *m*-Nitrobenzenylhydrazoximamido-*m*-nitrobenzyliden erhaltenen Verbindung gefunden.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	53.85	53.75	—
H_8	8	2.56	2.75	—
N_4	56	17.95	—	17.83
O_5	80	25.64	—	—
	312	100.00		

Das *m*-Nitrobenzenylazoxim-*m*-nitrobenzenyl bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, eine weisse, perlmutterglänzende Krystallmasse, die unter dem Mikroskop ein Haufwerk feiner Nadeln darstellt. Aus Eisessig wird es in Büscheln langer, feiner Nadeln erhalten. Es ist schwer in kaltem Alkohol, mässig in siedendem absolutem Alkohol und schwer in Aether, Benzol und Chloroform löslich, löst sich aber leicht in siedendem Eisessig. Es sublimirt in feinen Nadeln und schmilzt bei 168°.

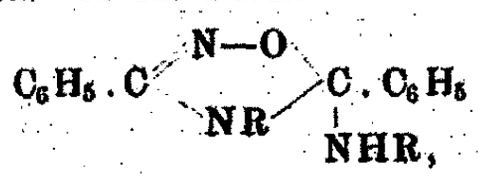
Ausser auf Amidoxime habe ich auch auf einige in der Amidogruppe substituirte Amidoxime von der Formel

$$C_6H_5C<^{NOH}_{NHR}$$

Diazobenzolchlorid einwirken lassen. Ich hoffte, entweder bei der grösseren Beständigkeit dieser Verbindungen zu Körpern von der Formel:

$$C_6H_5C<^{NO\,.\,N_2\,.\,C_6H_5}_{NHR},$$

oder zu Hydrazoximen von der Formel:



zu gelangen. Es ist mir jedoch noch nicht gelungen, eine glatte Einwirkung von Diazoverbindungen auf die in der Amidgruppe substituirten Amidoxime zu erzielen; ich habe die letzteren vielmehr bei allen bislang angestellten Versuchen unverändert wieder gewonnen.

Bei dieser Gelegenheit habe ich jedoch einige Beobachtungen gemacht, welche allerdings in keinem Zusammenhange mit den bislang erörterten Reactionen stehen, die ich aber mittheile, weil dadurch nach meinem Dafürhalten die Darstellung von Amidoximen und in der Amidogruppe substituirten Amidoximen aus Thioamiden, bezw. in der Amidogruppe substituirten Thioamiden wesentlich erleichtert wird. Es ist neuerdings wiederholt beobachtet worden[1]), dass die Reactionen des Hydroxylamins durch überschüssiges Alkali wesentlich erleichtert, bezw. beschleunigt werden. Das ist auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Thioamide und Thioanilide der Fall. Ich habe das besonders bei der Darstellung von Benzenyl-*o*-toluidoxim aus Thiobenz-*o*-toluidid beobachtet. Da ich Angaben über diese Körper in der Litteratur nicht auffinde, lasse ich eine kurze Beschreibung ihrer Darstellungsweise und ihrer Eigenschaften folgen:

Thiobenz-*o*-toluidid,

$$C_6H_5\,.\,CS\,.\,\overset{1}{N}H\,.\,C_6H_4\,.\,\overset{2}{C}H_3,$$

bildet sich bei dem Zusammenschmelzen von Benz-*o*-toluidid mit Phosphorpentasulfid. Das in üblicher Weise isolirte Thiobenztoluidid wird durch Auflösen in Natronlauge und Fällen mit Kohlensäure gereinigt. Es wird dabei zuerst in Form schwerer, gelber Oeltropfen gefällt, die aber bald zu harten Krystallen erstarren. Bei dem Umkrystallisiren aus Benzol wurden Krusten von schwefelgelber Farbe mit grossen,

[1]) Siehe zumal K. Auwers, diese Berichte XXII, 605.

dicken, eingewachsenen Krystallen erhalten, die gut ausgebildete, sechsseitige Säulen darstellen. Das *o*-Thiobenztoluidid schmilzt bei 85—86°.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.	Versuch III.
C_{14}	168	74.01	—	73.90	—
H_{13}	13	5.72	—	5.87	—
N	14	6.17	—	—	6.32
S	32	14.10	14.37	—	—
	227	100.00			

Benzenyl-*o*-toluidoxim,

$$C_6H_5.C(:NOH)(.\overset{1}{N}H.C_6H_4.\overset{2}{C}H_3).$$

Wenn man in alkoholischer Lösung Thiobenz-*o*-toluidid und Hydroxylaminchlorhydrat erhitzt, so erfolgt die Bildung von Benzenyl-*o*-toluidoxim weit rascher und in kürzerer Zeit, wenn man einen erheblichen Ueberschuss von Alkalihydrat anwendet, als wenn man genau die dem Hydroxylaminchlorhydrat äquivalente Menge von Alkalihydrat hinzufügt. Durch mehrere Parallelversuche wurde constatirt, dass im ersteren Falle dieselbe Wirkung bereits nach zweistündigem Erhitzen eingetreten war, welche ich im letzteren Falle erst durch zweitägiges Erhitzen erzielen konnte.

Die Ausbeuten an Benzenyl-*o*-toluidoxim lassen immer zu wünschen übrig, sind aber im ersten Falle auch etwas besser (10—20 pCt. der Theorie) als im letzteren (5—10 pCt.). Das Benzenyl-*o*-toluidoxim wurde in schönen, harten Nadeln erhalten, welche unter dem Mikroskop als scharf und gut ausgebildete, sechsseitige Säulen erschienen. Der Körper schmilzt bei 147°, ist leicht löslich in Säuren und Alkalien und ebenso in Alkohol, Chloroform, Benzol und Aether.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch I.	Versuch II.
C_{14}	168	73.34	74.42	—
H_{14}	14	6.19	6.36	—
N_2	28	12.39	—	12.42
O	16	7.08	—	—
	226	100.00		

560. Hermann Koch: Ueber die Einwirkung von Chloressigsäureäthyläther auf Benzenylamidoxim.

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXV; vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Tiemann.]

Wenn man zu der Auflösung von 1 Mol. Benzenylamidoxim und 2 Mol. Natriumalkoholat nach und nach 1 Mol. Monochloressigsäureäthyläther setzt, so scheidet sich alsbald ein weisser, zumeist aus Kochsalz bestehender Niederschlag ab. Beim Kochen färbt die Flüssigkeit sich zuerst gelb und später roth. Nach dreistündigem Erhitzen ist die Reaction zu Ende gekommen. Man filtrirt vom Kochsalzniederschlage ab und zieht denselben wiederholt mit heissem, absolutem Alkohol aus, um ein zweites, zum Theil ebenfalls ausgeschiedenes Reactionsproduct vollständig zu gewinnen.

Das Filtrat und die alkoholischen Auszüge werden vereinigt. Beim Verdampfen der Flüssigkeit hinterbleibt eine gelbrothe, krystallinische Masse, welche durch Waschen mit Aether von unzersetztem Benzenylamidoxim befreit und zunächst aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt wird. Die Substanz ist in Wasser äusserst leicht löslich und wird schliesslich durch Auflösen in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt. Sie wird so in rein weissen Krystallen erhalten.

Benzenylamidoximglycolsaures Natrium, $C_6H_5C(:NOCH_2.CO_2Na)(.NH_2)$.

Aus dieser Verbindung besteht der soeben beschriebene Körper, welcher sich nach der Gleichung

$$C_6H_5C(:NONa)(.NH_2) + Cl.CH_2.CO_2C_2H_5 + NaHO = C_6H_5(:NOCH_2.CO_2Na)(.NH_2) + NaCl + C_2H_5OH$$

aus Benzenylamidoxim, alkoholischer Natronlauge und Chloressigsäureäthyläther gebildet hat.

Die Löslichkeitsverhältnisse des obigen Salzes ergeben sich aus seiner Darstellungsweise.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch				
			I.	II.	III.	IV.	V.
C_9	108	50.00	50.51	50.07	49.80	—	—
H_9	9	4.20	4.60	4.60	4.32	—	—
N_2	28	12.96	—	—	—	13.14	12.99
O_3	48	22.22	—	—	—	—	—
Na	23	10.62	—	—	—	—	—
	216	100.00					

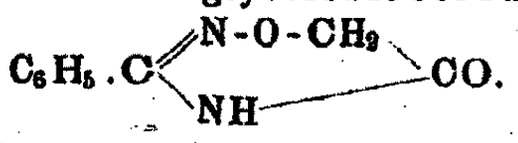
Benzenylamidoximglycolsäure, $C_6H_5C(:NOCH_2.CO_2H)(.NH_2)$.

Aus dem vorstehenden Natriumsalze ist die freie Säure zu gewinnen, indem man das krystallisirte Natriumsalz mit einer zur Auflösung nicht völlig genügenden Menge Wasser übergiesst und dann die äquivalente Menge concentrirter Salzsäure hinzufügt. Unter diesen Umständen gehen die Krystalle schnell in Lösung, und aus derselben beginnt nach etwa fünfzehn Minuten die freie Benzenylamidoximglycolsäure, welche in Wasser etwas schwerer löslich als ihr Natriumsalz ist, auszukrystallisiren. Man lässt zwölf Stunden stehen, sammelt die Krystalle auf einem Filter und reinigt die Säure durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol. Sie wird so in weissen Nadeln erhalten, welche bei 123—124° schmelzen, von Alkohol und Aether leicht, von Wasser schwierig aufgenommen werden. Die Benzenylamidoximglycolsäure zeigt insofern noch das Verhalten einer Amidosäure, als sie sowohl von Säuren wie Alkalien leicht gelöst wird; ihre wässerige Lösung reagirt jedoch stark sauer.

Elementaranalyse:

	Theorie		Versuch	
C_9	108	55.70	55.90	—
H_{10}	10	5.20	5.61	—
N_2	28	14.43	—	14.45
O_3	48	24.67	—	—
	194	100.00		

Benzenylamidoximglycolsäureesoanhydrid,



Wenn man die Lösung der Benzenylamidoximglycolsäure in Salzsäure längere Zeit kocht, so scheiden sich rothe Oeltröpfchen ab, welche beim Erkalten erstarren. Krystallisirt man die Substanz unter Zusatz von Thierkohle aus siedendem Wasser um, so wird sie in farblosen Nadeln erhalten. Sie ist aus der Benzenylamidoximglycolsäure durch Abspaltung von 1 Mol. Wasser entstanden und, wie nicht bezweifelt werden kann, das nach der obigen Formel zusammengesetzte innere Anhydrid derselben.

Der soeben beschriebene Weg liefert nur geringe Ausbeuten; vortreffliche Ausbeuten aber erhält man, wenn man die Benzenylamidoximglycolsäure im Luftbade einige Stunden wenig über ihren Schmelzpunkt (auf ca. 130—140°) erhitzt und das dabei gebildete Esoanhydrid aus Wasser umkrystallisirt.

Das Esoanhydrid der Benzenylamidoximglycolsäure löst sich leicht in Alkohol, Aether und Eisessig, schwer in kaltem und leichter in heissem Wasser. Es schmilzt im reinen Zustande bei 148°.

Elementaranalyse:

		Theorie		Versuch	
C_9	108	61.36		61.27	—
H_8	8	4.54		4.73	—
N_2	28	15.91		—	16.01
O_2	32	18.19		—	—
	176	100.00			

Das Benzenylamidoximglycolsäureesoanhydrid zeigt nur noch saure, und zwar stark saure Eigenschaften. Seine wässerige Lösung reagirt deutlich sauer; es wird aus der Lösung in Alkalilauge oder Ammoniak durch Säuren gefällt. In der mit Ammoniak neutralisirten wässerigen Lösung bringt Silbernitrat einen weissen, Kupfersulfat einen hellgrauen und Bleiacetat einen weissen Niederschlag hervor. Bislang haben die Versuche zur Einführung einer Alkyl- oder Benzoylgruppe an Stelle von Wasserstoff noch nicht zum Ziele geführt. Die Substanz zeichnet sich durch auffallende Beständigkeit aus; sie wird z. B. durch Bromwasser, Natriumnitrit und Amylnitrit bei kurzem Erhitzen nicht angegriffen; Oxydationsmittel, wie z. B. Kaliumpermanganat, wirken dagegen schon bei gewöhnlicher Temperatur darauf ein und spalten daraus Benzonitril ab.

Das chemische Verhalten der Substanz stimmt in vieler Beziehung mit dem des Benzenylimidoximcarbonyls, $C_6H_5C\begin{matrix}N.O\\ \diagup\quad\diagdown\\ NH\end{matrix}CO$, überein, welche Verbindung, wie man sieht, ähnlich constituirt ist.

---

561. St. v. Kostanecki: Ueber einige Azofarbstoffe des Naphtoresorcins.

(Eingegangen am 25. November.)

In den von mir vor Kurzem [1]) beschriebenen Nitrosonaphtoresorcinen liegen die ersten Verbindungen vor, welche als Abkömmlinge des Naphtoresorcins erkannt wurden. Doch ist schon seit einigen Jahren eine Verbindung bekannt, die ihrer Bildungsweise nach als Naphtoresorcinderivat zu betrachten wäre, von ihren Entdeckern, Zincke und Thelen [2]), indessen ganz anders aufgefasst wird.

---

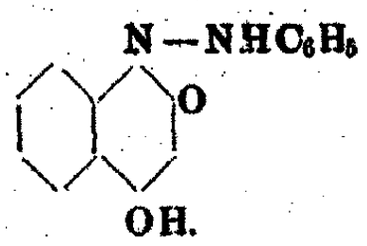
[1]) Diese Berichte XXII, 1842.

[2]) Diese Berichte XVII, 1809; XIX, 2200.

Es ist dies das Einwirkungsproduct des Phenylhydrazins auf das Oxy-α-Naphtochinon.

Die Untersuchung von Zincke und Bindewald [1]) hatte nämlich festgestellt, dass das Condensationsproduct aus Phenylhydrazin und α-Naphtochinon mit dem Phenylazo-α-Naphtol identisch ist. Reagirt nun das Phenylhydrazin auf Oxy-α-Naphtochinon in analoger Weise wie auf das Naphtochinon selbst, so war zu erwarten, dass, falls das dem Hydroxyl benachbarte Sauerstoffatom durch den Phenylhydrazinrest ersetzt wird, Phenylazonaphtoresorcin entstehen würde.

Zincke und Thelen gelangen jedoch auf Grund ihrer experimentellen Untersuchung zu der Annahme, dass bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Oxy-α-Naphtochinon nicht Phenylazonaphtoresorcin entstehe, sondern infolge complicirter, intramolecularer Umlagerungen ein Hydrazid von der Formel:



Als Einwand gegen die Auffassung der in Rede stehenden Verbindung als Phenylazonaphtoresorcin machen die genannten Herren geltend, dass es ihnen nicht gelungen ist, zwei Hydroxylgruppen darin nachzuweisen. Es ist indessen auffallend, dass zu diesem Zwecke nicht durchweg die energischsten Methoden gewählt worden sind. So wurde die Acetylirung nur mit Essigsäureanhydrid vorgenommen, ohne den üblichen und zur völligen Acetylirung oft erforderlichen Zusatz von entwässertem Natriumacetat. Demnach erschien mir die Auffassung des erwähnten Condensationsproductes als Phenylazonaphtoresorcin noch immer als zulässig. Um sie zu stützen, unternahm ich es, das angebliche Oxynaphtochinonhydrazid von Zincke und Thelen mit dem Phenylazoresorcin zu vergleichen.

Wie weiter unten gezeigt werden soll, wurden durch Einführung der Isonitrosogruppe und der Azogruppe in das Hydrazid Körper erhalten, welche sich auf's engste an die entsprechenden Phenylazoresorcinderivate anschliessen. Da ich ferner beim Acetyliren ein Diacetylproduct erhielt, so liegt, wie ich glaube, nunmehr kein zwingender Grund für die Annahme der Hydrazidformel vor. Es empfiehlt sich vielmehr, den Körper als Naphtoresorcinderivat aufzufassen, weil es dann nicht nöthig ist, mehrere Atomumlagerungen anzunehmen.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 3026.

Phenylazonaphtoresorcin, $C_6H_5N:NC_{10}H_5(OH)_2$.

Die Darstellung dieses Körpers geschah nach den Angaben von Zincke und Thelen. Es erwies sich nur als vortheilhaft, eine grössere Quantität des Lösungsmittels anzuwenden, da aus der von Zincke und Thelen angegebenen Menge Alkohol das Oxynaphtochinon beim Erkalten der Lösung auskrystallisirt.

Zu einer Lösung von 8 Theilen Oxynaphtochinon in 250 Theilen Alkohol wird in der Kälte eine Lösung von 5 Theilen Phenylhydrazin in 20 Theilen Alkohol und 80 Theilen Wasser hinzugesetzt. Nach weiterem Zusatz von 200 Theilen Wasser scheidet sich das Reactionsproduct krystallisirt und fast vollständig aus. Einmal aus Eisessig umkrystallisirt, schmilzt es bei 218—220°. Es gelang nicht, durch weiteres Umkrystallisiren den Schmelzpunkt der Verbindung auf die von Zincke und Thelen angegebene Höhe von 228—230° zu bringen. Dennoch war meine Substanz, der Analyse nach, vollständig rein:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5N=NC_{10}H_5(OH)_2$
C	72.83	72.75 pCt.
H	4.73	4.55 »

Auch nach der Reinigung der Verbindung durch das Natronsalz konnte ich nicht den von Zincke und Thelen angegebenen Schmelzpunkt beobachten.

Nitrosophenylazonaphtoresorcin, $C_6H_5N:N.C_{10}H_4(O.NOH)OH$.

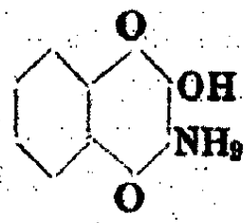
Löst man das Phenylazonaphtoresorcin in wenig Alkali auf, setzt die einem Molekül entsprechende Menge Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemisch in verdünnte Salzsäure ein, so fällt ein brauner, flockiger Niederschlag aus, der aus verdünnter Essigsäure in glänzenden, braunrothen Blättchen krystallisirt. Die Analyse ergab, dass dieser Körper die Zusammensetzung des Nitrosophenylazonaphtoresorcins besitzt:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O_3$
C	65.87	65.52 pCt.
H	4.09	3.75 »
N	13.96	14.33 »

Das Nitrosophenylazonaphtoresorcin ist in heissem Wasser nur spurenweise löslich, sehr schwer löslich in Alkohol, leicht löslich in Eisessig. Im Capillarröhrchen erhitzt, zersetzt es sich bei 175°. In Alkalien ist es selbst in der Hitze fast vollständig unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure nimmt es mit dunkelgrüner Farbe auf.

Es zieht auf gebeizte Stoffe, jedoch, wahrscheinlich wegen seiner Unlöslichkeit, bedeutend schwächer als das Nitrosophenylazoresorcin.

Reduction des Nitrosophenylazonaphtoresorcins. Die Reduction der Nitrosoverbindung wurde mit Zinn und Salzsäure vorgenommen. Die mit Zinkstreifen entzinnte Flüssigkeit schied beim Durchleiten von Luft Amidonaphtalinsäure:



ab. Aus dem Filtrate liess sich nach Uebersättigen mit Alkali und Ausschütteln mit Aether Anilin gewinnen.

Durch die Entstehung der Amidonaphtalinsäure, die ich übrigens in analoger Weise aus dem Dinitrosonaphtoresorcin erhalten habe, wird bewiesen, dass die Isonitrosogruppe in die noch freie β-Stellung des einen Kernes eingetreten ist. Im Nitrosophenylazonaphtoresorcin befinden sich also, ganz wie im Nitrosophenylazoresorcin, die Substituenten in benachbarter Stellung zu einander.

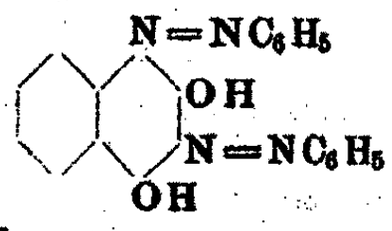
Phenyldisazonaphtoresorcin, $(C_6H_5N_2)_2C_{10}H_4(OH)_2$.

Mit derselben Leichtigkeit wie die Isonitrosogruppe, lässt sich auch eine zweite Azogruppe in das Phenylazonaphtoresorcin einführen.

Man löst zu diesem Zwecke das Phenylazonaphtoresorcin in möglichst wenig Alkali auf und setzt dann zu der Lösung überschüssige Natronlauge. Hierdurch wird Phenylazonaphtoresorcinnatrium ausgefällt, reagirt aber in dieser Form sehr gut mit Diazobenzolchlorid, wobei der ziegelrothe Niederschlag eine dunkelrothe Farbe annimmt. Derselbe wird abfiltrirt, ausgewaschen und aus Chloroform-Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise lange, rothe Nadeln, die in Alkalien vollständig unlöslich sind und bei 225° unter Zersetzung schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_5N_2)_2C_{10}H_4(OH)_2$
N	15.16	15.21 pCt.

Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert das Phenyldisazonaphtoresorcin dieselben Producte wie das Nitrosophenylazonaphtoresorcin, weshalb ersterem die Constitutionsformel:



zuertheilt werden muss.

Es verdient hervorgehoben zu werden, dass sowohl die Nitroso- als auch die Disazoverbindung in ihrem Aussehen den analogen

Resorcinderivaten im höchsten Grade ähneln. Dies spricht entschieden eher für die analoge Structur der beiden Monoazoverbindungen, als für eine Verschiedenheit im Sinne der Zincke-Thelen'schen Auffassung.

Mehr noch wird diese erschüttert durch die relativ leicht zu erhaltende

Diacetylverbindung des Phenylazonaphtoresorcins, $C_6H_5N=NC_{10}H_5(C_2H_3O_2)_2$.

Kocht man Phenylazonaphtoresorcin einige Minuten lang mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat, so erhält man ein Acetylproduct, das aus verdünntem Alkohol in rosettenförmig gruppirten Nadeln krystallisirt. Dieselben schmelzen bei 122,—123°. Die Analyse ergab Zahlen, die keinen Zweifel übrig lassen, dass zwei Acetylgruppen in die Verbindung eingetreten sind:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5N_2)C_{10}H_5(OH)(C_2H_3O_2)$,	für $(C_6H_5N_2)C_{10}H_5(C_2H_3O_2)_2$
C	68.82	70.58	68.81 pCt.
H	4.74	4.60	4.59 »
N	8.25	9.15	8.04 »

Zincke und Thelen führen zur Begründung der Hydrazidformel an, dass mit Essigsäureanhydrid nur eine Monoacetylverbindung vom Schmelzpunkt 178—179° entsteht. Wenn das von ihnen erhaltene Product in der That völlig einheitlich ist (die angeführten analytischen Daten sprechen nicht gerade für diese Ansicht), so wird hier wohl der Zufall eine Rolle gespielt haben; denn ich habe mich überzeugt, dass schon nach einstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid der Schmelzpunkt des Acetylproductes bereits um 50° niedriger liegt, als die genannten Forscher für die Monoacetylverbindung angeben, und dass nach längerem Kochen das Diacetylderivat vom Schmp. 122—123° vollständig rein erhalten wird:

	Gefunden	Berechnet für $(C_6H_5N_2)C_{10}H_5(C_2H_3O_2)_2$
C	69.11	68.81 pCt.
H	4.73	4,59 »

Allerdings kann man immer noch einwenden, dass eine nach der Formel eines Hydrazids constituirte Verbindung ebenfalls ein Diacetylderivat liefern könnte, wenn man annimmt, dass die zweite Acetylgruppe an den Stickstoff des Phenylhydrazinrestes tritt. Doch ist bisher keine Beobachtung bekannt, welche zu Gunsten dieser Hypothese spräche. Die letzten Arbeiten Meldola's [1]) über die Azofarb-

[1]) Meldola, Phil. Mag. 1888, 408 und Meldola und Morgan, Journ. Chem. Soc. 1889, 114.

stoffe des β-Naphtols machen sie im Gegentheil sehr unwahrscheinlich. Solange also die Existenz solcher Acetylverbindungen bei Azofarbstoffen nicht experimentell nachgewiesen ist, kann eine derartige Annahme der Hydrazidformel unmöglich als Stütze dienen.

Mülhausen i/E. Chemie-Schule.

Nächste Sitzung: Montag, 9. December 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 9. December 1889.

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

Unter den Zuschriften, welche seit der letzten Sitzung bei dem Bureau der Gesellschaft eingelaufen sind, befindet sich eine Todesanzeige, welche ich nicht unerwähnt lassen möchte. Am 14. November ist

Hr. Dr. Gustav Augustin Quesneville,

Redacteur des *Moniteur scientifique* in Paris, aus dem Leben geschieden. Der Verstorbene ist nicht Mitglied unseres Vereins gewesen, allein er hat seit Gründung der Gesellschaft in ununterbrochenem Tauschverkehr mit uns gestanden. Mit lebhafter Theilnahme haben wir jeder Zeit am ersten des Monats die grossen blauen Hefte des mit bewunderungswürdiger Pünktlichkeit erscheinenden Moniteur begrüsst, welche uns willkommene Kunde von allen Erscheinungen auf dem Gebiete der Wissenschaft in Frankreich brachten. Wir fanden in denselben nicht nur die Verhandlungen des Instituts und der französischen Chemischen Gesellschaft, sondern zahlreiche Mittheilungen, zumeist chemisch-technischen Inhalts, welche in gleicher Vollständigkeit und Mannichfaltigkeit von keinem anderen wissenschaftlichen Journale Frankreichs geboten wurden. Die Nachricht von dem Hinscheiden Quesneville's hat uns nicht unvorbereitet getroffen. Das Novemberheft des Moniteur brachte an seiner Spitze die Anzeige:

»Zu meinem lebhaften Bedauern sehe ich mich genöthigt, die Veröffentlichung des *Moniteur scientifique* mit diesem Jahre zu beschliessen. Ernstlich bedroht in meiner Gesundheit, bin ich kaum mehr im Stande, die letzten Hefte des Jahrgangs zu vollenden. Ich bitte daher meine Leser, das Abonnement für 1890 nicht zu erneuern, da das Decemberheft das letzte sein wird, welches ich veröffentlichen werde.

Mit dem 1. Januar 1840 unter dem Titel *Revue scientifique* begonnen, hat mein Journal später den Namen *Moniteur scientifique* an-

genommen; es hat daher einen Lebenslauf von 50 Jahren zu verzeichnen, indem ich gleichzeitig mein achtzigstes Jahr vollende.

Ich kann nicht mehr.«

Wenige Tage, nachdem er diese Zeilen geschrieben hatte, ist der unermüdliche Mann aus dem Leben geschieden.

Die Anwesenden bekunden ihre Theilnahme, indem sie sich von den Sitzen erheben.

Das Protocoll der letzten Sitzung wird genehmigt.

Hr. F. Tiemann verliest das weiter unten abgedruckte Protocoll der Vorstands-Sitzung vom 8. December 1889.

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden proclamirt die Herren:

Kohn, Leopold, Genève;
Passmore, F. W., Würzburg;
Fuchs, Oskar, } Marburg i. H.;
Schmidt, Max, }
Margulies, Dr. Otto, Rannersdorf bei Wien;
Parker, J. Gordon, }
Ström, K. Torstensen, } Strassburg i. E.;
Mackenzie, William C., }
Wilkie, John, }
Heymann, Philibert, Berlin;
Schieseck, E., Charlottenburg;
Bogdahn, Franz, } Königsberg i. Pr.;
Lossen, Clemens, }
Marsh, Dr. Charles, Worcester, Mass., U. S. A.;
Baker, Charles Frederic, London;
Brunck, R., } Berlin.
Grohmann, Alexander, }

Zu ausserordentlichen Mitgliedern werden vorgeschlagen die Herren:

Schneider, Dr. R., Griesheim a. M., Farbwerke (durch H. Wichelhaus und M. Schöpff);
Grosset, Theodor, technolog. Institut, St. Petersburg (durch F. Beilstein und A. Kurbatow);
Hiepe, Dr. Carl, } Höchst a. M. (durch A. Laubenheimer
Haeuser, Adolf, } und H. Weil);
Zehra, A., }
Kaufmann, H., } Adr.: Hr. R. Nietzki, Basel
Rechberg, F., } (durch R. Nietzki und J. Piccard);
Denkmann, Aug., Kl. Auguststrasse 11, part. l., Berlin C. (durch W. Marckwald und A. Wohl);

Sommerfeld, Paul, Krausenstrasse 21, Berlin SW. (durch W. Marckwald und A. Wohl);

Smith, W. Stanley, Strohgasse 4 III, Hutchinson, A., Zwinger 34 III, } Würzburg (durch W. Wislicenus und J. Tafel);

Metzke, H., Louisenstr. 21 II, Berlin NW. (durch C. Liebermann und A. Bistrzycki);

Tust, Karl, Uhlandstr. 8, Charlottenburg (durch F. Rüdorff und G. von Knorre);

Sandoz, Edouard, i. F. Kern & Sandoz, Basel (durch E. Nölting und R. Nietzki);

Felgenauer, Paul, Adr.: chem. Fabrik Trommsdorff, Erfurt (durch E. Ostermeyer und A. Ehrenberg);

Thiel, Walther,
Oelsner, Oscar,
Löwenheim, Bruno,
Weger, Max,
König, Ernst, Brüderstr. 63,
Hess, Arnold, Albertstr. 15 III,
} I. chem. Univ.-Lab., Liebigstr. 18, } Leipzig (durch J. Wislicenus und R. Behrend).

Der Vorsitzende: A. W. Hofmann. Der Schriftführer: j. V. W. Will.

Protocoll der Vorstands-Sitzung

vom 8. December 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, C. Scheibler, Eug. Sell, F. Tiemann, H. Wichelhaus, W. Will, O. N. Witt.

1. Die Sitzungstage der Gesellschaft im Jahre 1890 wurden, wie folgt, festgesetzt:

Januar	am	13.	und	28.
Februar	»	10.	»	24.
März	»	10.	»	24.
April	»	14.	»	28.
Mai	»	12.	»	—
Juni	»	9.	»	23.
Juli	»	14.	»	28.
October	»	13.	»	27.
November	»	10.	»	24.
December	»	8.	»	—

Die zweite Januar-Sitzung, welche den Gepflogenheiten der Gesellschaft gemäss am Montag, den 27. Januar stattfinden sollte, ist, weil auf diesen Tag Kaisers-Geburtstag fällt, auf Dienstag, den 28. Januar verlegt worden.

2. Zu Anfang des Jahres 1890 sind fünf und zwanzig Jahre verflossen, seitdem A. Kekulé seine folgenreiche Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen veröffentlicht hat. Der Vorstand beschliesst aus diesem Anlass am 11. März 1890 eine Kekulé-Feier zu veranstalten, zu welcher A. von Baeyer den Fest-Vortrag übernommen hat.

Eine aus den Herren: J. F. Holtz, E. Jacobsen, C. A. Martius, C. Scheibler, H. Wichelhaus und O. N. Witt bestehende Commission wird mit den Vorbereitungen dieser Feier betraut.

Der Vorsitzende: J. Wislicenus. Der Schriftführer: Ferd. Tiemann.

Mittheilungen.

562. J. F. Eykman: Zur Constitution des Asarons.

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In dem ätherischen Oele von Asarum europaeum sind zwei sauerstoffhaltige aromatische Körper aufgefunden worden, wovon namentlich der eine, das krystallinische, von Gräger entdeckte Asaron häufig Gegenstand von Untersuchungen war [1]). Dieselben führten zu der Constitution:

$$C_6H_2(OCH_3)_3 . C_3H_5.$$

Die Stellung der drei Methoxylgruppen sind durch die Forschungen Will's festgestellt worden, während die C_3H_5-Gruppe wahrscheinlich die *m-p*-Stellung der beiden benachbarten Methoxyle einnimmt, weil auch in dem zweiten, von Poleck und Petersen aufgefundenen

[1]) Butlerow und Rizza, diese Berichte XVII, 1159; XX, Ref. 222. Poleck und Petersen, diese Berichte XVII, 1415; XXI, 1057. W. Will, diese Berichte XXI, 614.

Bestandtheile zwei benachbarte Methoxyle neben einer C_3H_5-Gruppe vorhanden sind, welche in der Stellung 1 : 2 : 4 vorkommen.

Dieser zweite, flüssige Bestandtheil ist nämlich nach Petersen identisch mit Eugenolmethyläther, $C_6H_3(OCH_3)_1(OCH_3)_2(C_3H_5)_4$.

Das Nebeneinandervorkommen analog constituirter Verbindungen, welche nur um ein Mehrgehalt einer Methoxylgruppe im Asaron differiren, führt auch zu der Wahrscheinlichkeit, dass beide C_3H_5-Gruppen identisch sind. Weil nun im Eugenolmethyläther die normale Allylgruppe vertreten ist[1]), so liegt die Vermuthung nahe, dass auch im Asaron dieselbe Allylconstitution des C_3H_5 vorliegt. In den Arbeiten der genannten Forscher findet sich aber diesbezüglich nicht die gewünschte Uebereinstimmung. Wiewohl immer von einer Allylgruppe die Rede ist und eine solche auch wegen der Identität des flüssigen Asarumbestandtheils mit Methyleugenol anzunehmen wäre, findet sich in den angegebenen Formeln meistens die Propenylgruppe (vergl. diese Berichte XXI, 615 und 1063). Der Grund hierfür liegt wohl in dem Fehlen genügender chemischer Thatsachen, welche mit Sicherheit auf die Constitution der C_3H_5-Gruppe schliessen lassen. Weil ich nun (diese Berichte XXII, 2746) in den optischen Verhältnissen ein einfaches Mittel fand, um zwischen Allyl und Propenyl zu entscheiden, so schien es mir erwünscht, auch das Asaron in dieser Richtung zu prüfen.

Zunächst habe ich eine Dampfdichtebestimmung des Asarons mit dem früher beschriebenen Apparat[2]) vorgenommen, weil Petersen[3]) die Möglichkeit erörtert, dass das Asaron anstatt einer C_3H_5- eine C_4H_7-Gruppe enthält.

$V_T = 0.2335$ L, $V_t = 0.019$ L, $w = 0.00005797$ L, $P = 0.0327$ g, $p = 14.171$ g, $T = 232°$, $t = 31°$, $h = 54.2$ mm, $H = 72.2$ mm, woraus sich berechnet nach der Formel:

$$D\ (H = 1) = 422.4\,\frac{w}{p} \cdot \frac{1000\,P}{\frac{V_T}{273+T} + \frac{V_t + (h+H)\,w}{273+t}}.$$

$D = 102.9$ (ber. für $C_{13}H_{16}O_3$, 104).

Um nun bezüglich der Dispersion des Asarons mit den früher (l. c.) für die Allyl- resp. Propenylgruppe gefundenen vergleichbare Zahlen zu erhalten, habe ich die Bestimmung der optischen Constanten nicht bei dem ziemlich hochliegenden Schmelzpunkt des reinen Asarons, sondern mit einem Gemische von 1 Theil Safrol und 1.841 Theilen Asaron vorgenommen. Die geschmolzene Mischung hielt sich bei mittlerer Tagestemperatur genügend lange klar, um die Bestimmung

---

[1]) Vergl. diese Berichte XXII, 14, 2736.
[2]) Diese Berichte XXII, 2754.
[3]) Diese Berichte XXI, 1063.

der Brechungsindices vornehmen zu können. Das specifische Gewicht der flüssigen Mischung war bei der Temperatur, wobei die Bestimmungen geschahen, 1.104 (mittelst der Schwimmmethode), das des Safrols 1.105.

Mittelst des früher benutzten Prismas, dessen brechende Winkel = 52° 31′ 5″, fand ich:

	Ablenkungswinkel, δ	Brechungswinkel, $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \delta)$ [1]	
H_α (C.)	34° 9′ 50″	43° 20′ 27″	$n_\alpha = 1.55128$
(D.)	34° 38′ 55″	43° 35′ —	$n_d = 1.55823$
H_β (F.)	35° 54′ 45″	44° 12′ 55″	$n_\beta = 1.57619$
H_γ	37° 8′ 40″	44° 49′ 52″	$n_\gamma = 1.59314$

woraus sich ergiebt nach der zweigliedrigen Cauchy'schen Formel, aus n_γ und n_α berechnet,

$$n_A = 1.51872.$$

Mit dem nämlichen Prisma und bei der gleichen Temperatur fand ich für Safrol:

	δ	$\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \delta)$	
H_α (C.)	33° 5′ 5″	42° 48′ 5″	$n_\alpha = 1.53574$
(D.)	33° 26′ 56″	42° 59′ 0″	$n_d = 1.54100$
H_β (F.)	34° 22′ 56″	43° 27′ 0″	$n_\beta = 1.55441$
H_γ	35° 11′ 55″	43° 51′ 30″	$n_\gamma = 1.56606$

woraus sich berechnet $n_A = 1.51215$ und

	Mol.-Refr.[2]	Berechnet	
$(A - 1)$ M.-V.	75.1	74.9	$C_{10}H_{10}O_2$ = 4; M.-V. = 146.6.
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ M.-V.	44.0	44.0	
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ M.-V.	46.1	45.8	

Aus diesen Data ergiebt sich dann:

	Asaronsafrol-Mischung	Safrol
$(A - 1)$	0.51872	0.51215
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$	0.30338	0.30015
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$	0.32250	0.31424

[1] In meiner früheren Mittheilung (diese Berichte XXII, 2736) finden sich nur die Ablenkungswinkel δ, mit Ausnahme bei Isosafrol, wo an Stelle derer die Brechungswinkel $\alpha = \frac{1}{2}(\varphi + \delta)$ aus Versehen eingesetzt wurden.

[2] Diese Zahlen stimmen genau mit den früher gefundenen überein. — Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 1885, IV, I, diese Berichte XXII, 2749.

Mit Hülfe der Gleichung: $R\frac{p_1+p_2}{d} = r_1\frac{p_1}{d_1} + r_2\frac{p_2}{d_2}$, worin R die obigen Refractionswerthe, $A-1$, $\frac{A^2-1}{A^2+2}$ und $\frac{d^2-1}{d^2+2}$, p die Mischungsgewichte und d die Dichten bedeuten, lassen sich nun die Molecular-Refractionen des reinen Asarons berechnen. Man findet dann:

	Mol.-Refr.	Berechnet mittelst der Constanten
$(A-1)$ M.-V.	98.45	95.1
$\frac{A^2-1}{A^2+2}$ M.-V.	57.5	56.6
$\frac{d^2-1}{d^2+2}$ M.-V.	61.6	59.

Wie ersichtlich, sind die gefundenen Zahlen erheblich höher als die berechneten. Wenn dieses auch zum Theil auf die nicht strenge Gültigkeit obiger Gleichung zurückgeführt werden darf, so machen sie es doch sehr wahrscheinlich, dass nicht, wie zu erwarten war, die Allylgruppe, sondern Propenyl anwesend ist. Diese Annahme wird durch die Berechnung der Dispersionen völlig bestätigt.

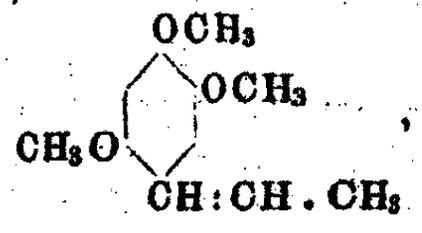
Wäre im Asaron eine Allylgruppe vorhanden, so würde nach dem früher Erörterten die Dispersion des Asaron-Safrol-Gemisches ungefähr der des Safrols gleich sein müssen. Anstatt dessen zeigte dieses Gemisch aber eine bedeutend höhere Dispersion. Berechnet man daraus die Dispersion des reinen Asarons nach der Gleichung:

$$\Delta\frac{P}{d} = \Delta_1\frac{p_1}{d_1} + \Delta_2\frac{p_2}{d_2} + \ldots,$$

worin Δ die Differenzen der Brechungsindices, $H_\gamma - H_\alpha$ u. s. f. sind, so ergiebt sich:

	Asaron	Safrol
$H_\gamma - H_\alpha/d$	0.0486	0.0274
$H_\beta - H_\alpha/d$	0.0256	0.0169
$H_\delta - H_\alpha/d$	0.0071	0.0048

Vergleicht man diese Zahlen für Asaron mit den für die Allyl- und Propenylgruppe (l. c.) gegebenen, so zeigt sich eine derartige Uebereinstimmung, dass sie wohl keinen Zweifel lassen über die Propenylconstitution der C_3H_5-Gruppe. Das Asaron ist demnach Trimethoxypropenylbenzol,



worin nur die Stellung der Propenylgruppe noch der weiteren Beweisführung bedarf.

Ist nun der zweite, flüssige Bestandtheil des Asarumöls, wie Petersen angiebt, mit Methyleugenol identisch, so würde die vermuthete Analogie in der Constitution der C_3H_5-Gruppe beider Körper nicht mehr vorhanden sein. Andererseits scheint mir aus den Angaben Petersen's hervorzugehen, dass er die Bildung erheblicher Mengen Essigsäure bei der Oxydation, die Bildung eines Additionsproducts mit salpetriger Säure, zwar nicht als Beweise, jedoch zu Gunsten der Formel $-CH:CH.CH_3$ gelten lassen will. Der Körper ist dann aber nicht mit Methyleugenol, sondern würde mit dem noch nicht dargestellten Methyläther des Iseugenols identisch sein. Die optische Prüfung könnte auch in diesem Falle leicht die gewünschte Aufklärung geben [1]).

Amsterdam, den 25. November 1889.

---

563. G. Ciamician und C. U. Zanetti: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf die Pyrrole.

(Eingegangen am 30. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor Kurzem haben wir der Gesellschaft in einer ausführlichen Abhandlung [2]) einige Versuche mitgetheilt, welche die Annahme, dass das Pyrrol durch die Einwirkung von Hydroxylamin in das Succindialdoxim verwandelt werde, ausserordentlich wahrscheinlich erscheinen liessen. Den endgiltigen Beweis, dass in dem von Ciamician und Dennstedt entdeckten, bei 173° schmelzenden Körper wirklich das Oxim des Bernsteinsäurealdehyds vorliege, konnten wir jedoch damals nicht liefern. Zur Entscheidung dieser Frage boten sich zwei verschiedene Wege dar: erstens konnte durch die Darstellung des freien Aldehyds aus dem Oxim die Constitution dieses letzteren in unzweideutiger Weise festgestellt werden; zweitens waren aber auch aus dem Verhalten des $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrols gegen Hydroxylamin wichtige Aufschlüsse zu erwarten, denn bei unserer Auffassung der Reaction war in dem letzteren Falle die Bildung des schon beschriebenen Dioxims des Acetonylacetons zu gewärtigen.

---

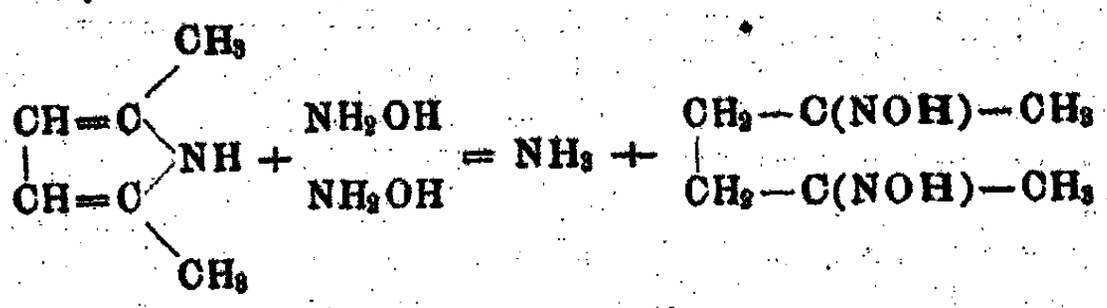
[1]) Ich beabsichtige eine Reihe anderer Körper in der angegebenen Richtung zu prüfen.

[2]) Diese Berichte XXII, 1968.

Wir haben vorläufig den zweiten, leichteren Weg eingeschlagen, obwohl derselbe zu keinem directen Beweis führt, weil er eine rasche Beantwortung der Frage ermöglichte.

Die hier nur kurz zu beschreibenden Versuche zeigen, dass wir uns in unserer Voraussetzung nicht getäuscht haben, da das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol sich leicht und fast vollständig in das von C. Paal[1]) entdeckte Acetonylacetoxim verwandeln lässt.

Die Reaction ist offenbar eine Umkehrung der Knorr- und Paalschen Synthesen der Pyrrole aus den γ-Diketonen:



und wird sich wahrscheinlich auf die verschiedenen Homologen des Pyrrols ausdehnen lassen.

In der vorliegenden Mittheilung können wir nur über wenige vorläufige Versuche berichten und möchten die Veröffentlichung derselben durch den Umstand rechtfertigen, dass unsere bevorstehende Uebersiedelung nach Bologna den raschen Fortgang unserer Arbeit etwas hemmen wird.

Wenn man eine Lösung von 1.2 g reinem $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol[2]) in 10 g 95procentigem Alkohol mit 1.1 g kohlensaurem Natron und 1.8 g salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade kocht, so bemerkt man schon nach ungefähr zwei Stunden an dem Anflug von kohlensaurem Ammon, der sich am Kühlerrohr bildet, dass die erwartete Umbildung erfolgt. Letztere ist nach 6stündigem Sieden beendigt, und bei der darauffolgenden Destillation des Lösungsmittels im luftverdünnten Raume gehen mit dem Alkohol nur sehr geringe Mengen des unveränderten Pyrrols über. Der über Schwefelsäure völlig ausgetrocknete Rückstand liefert beim wiederholten Auskochen mit Aether in 90procentiger Ausbeute das Acetonylacetoxim, welches durch Umkrystallisiren aus kochendem Benzol leicht gereinigt werden kann. Das von uns erhaltene Präparat zeigte alle Eigenschaften der von Paal beschriebenen Verbindung und schmolz, wie das zum Vergleiche aus dem Acetonylaceton dargestellte Dioxim, genau bei 136.5°. —

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 59.

[2]) Das $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrol wurde aus dem Acetonylaceton nach der Vorschrift von Paal bereitet und siedete constant bei 166—167° bei 764.5 mm Druck. Das verwendete Präparat wurde auf seine Reinheit durch die Analyse geprüft.

C. Paal giebt den Schmelzpunkt 134—135°, unsere Angabe bezieht sich auf die corrigirte Temperatur.

Die Analyse lieferte Zahlen, welche mit der Formel:

$$CH_3 . C(NOH) . CH_2 . CH_2 . C(NOH) . CH_3 = C_6H_{12}N_2O_2$$

in vollkommener Uebereinstimmung stehen.

	Gefunden	Ber. für $C_6H_{12}N_2O_2$
C	50.00	50.00 pCt.
H	8.48	8.33 »

Wir haben in unserer obenerwähnten Mittheilung gezeigt, dass das aus dem Pyrrol erhaltene Dioxim sich ziemlich glatt durch Reduction mit Natrium und Alkohol in Tetramethylendiamin überführen lässt; mittlerweile hat auch von Baeyer[1]) die Beobachtung gemacht, dass auf diesem Wege die Dioxime leicht in die entsprechenden Diamine zu verwandeln sind, indem er das dem Succindialdoxim in mancher Hinsicht vergleichbare Dioxim des Diketohexamethylens zu dem *p*-Diamidohexamethylen reducirt hat.

Wir haben daher versucht, ob die Reaction auch in unserem jetzigen Falle ausführbar wäre, und konnten in der That das Acetonylacetoxim in eine Base verwandeln, welche die Zusammensetzung des neulich von C. Paal[2]) durch Reduction des Diphenylhydrazons des Acetonylacetons dargestellten Diamidohexans besitzt.

Man trägt z. B. in die alkoholische Lösung von 1 g Dioxim in 100 ccm Eitelalkohol bei gelinder Wasserbadwärme nach und nach 10 g Natrium ein und destillirt nach Auflösung des Metalls die mit Wasser versetzte alkalische Flüssigkeit im Dampfstrom. Der zunächst übergehende Alkohol enthält kleine Mengen von Ammoniak, die späteren Antheile sind eine wässerige Lösung der Base, welche durch Eindampfen mit Salzsäure ein weisses, krystallinisches Chlorhydrat liefert. Die Menge desselben beträgt ungefähr die Hälfte derjenigen des angewandten Oxims. Da Hr. Paal sich die nähere Untersuchung des Diamidohexans vorbehalten hat, haben wir uns vorläufig darauf beschränkt, die Zusammensetzung des von uns erhaltenen Salzes durch die Analyse festzustellen.

Zu diesem Zwecke wurde das Chlorhydrat wiederholt aus eitelalkoholischer Lösung mit wasserfreiem Aether gefällt und schliesslich aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so weisse, nicht zerfliessliche, krystallinische Körner, welche der Formel

$$C_6H_{16}N_2 . (HCl)_2$$

entsprechende Zahlen lieferten.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2171.

[2]) Diese Berichte XXII, 1854.

	Gefunden	Ber. für $C_3H_{18}N_2Cl_2$
C	38.50	38.09 pCt.
H	9.89	9.52 »

Ob in den abfallenden alkoholisch-ätherischen Mutterlaugen das Chlorhydrat des ebenfalls von Paal beschriebenen $\alpha\alpha'$-Dimethylpyrrolidins enthalten ist, können wir vorläufig nicht bestimmen, der etwas zu hoch ausgefallene Kohlenstoffgehalt des von uns analysirten Salzes würde indessen darauf hinweisen.

Wir werden die Versuche über das Verhalten der Oxime der Mono- und Diketone und der Aldehyde bei der Behandlung mit Natrium und Alkohol fortsetzen und hoffen darüber in nicht allzulanger Frist der Gesellschaft berichten zu können.

Zum Schlusse wollen wir noch erwähnen, dass wir einige Versuche auch mit dem unsymmetrischen $\alpha\beta'$-Dimethylpyrrol angestellt haben. Dieselben haben jedoch vorläufig noch nicht zu einem bestimmten Resultate geführt: das *m*-Dimethylpyrrol liefert mit Hydroxylamin eine zähflüssige, wasserlösliche Verbindung, welche stark reducirende Eigenschaften besitzt, bei der Reduction mit Natrium und Alkohol liefert sie jedoch auch eine Base, welche ebenfalls die Zusammensetzung eines Diamidohexans zu besitzen scheint.

Unsere weiteren Versuche werden lehren, ob die von uns aufgefundene eigenthümliche Umsetzung der Pyrrole mit Hydroxylamin den Charakter einer bei dieser Körperklasse allgemeinen Reaction besitzt, und ob sich dieselbe auch auf damit verwandte Körper, wie z. B. die Indole, übertragen lässt.

Padua. Istituto Chimico, den 27. November 1889.

---

564. C. A. Bischoff: Ueber substituirte Bernsteinsäuren.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die soeben erschienene Notiz der Herren Karl Auwers und Victor Meyer[1]) veranlasst mich zu der Mittheilung, dass ich bei ausgedehnten Versuchen mit dem α-Bromisobuttersäureester zu derselben Ueberzeugung schon länger gekommen bin, welche die genannten Herren ausgesprochen haben: dass nämlich der α-Bromisobuttersäureester auch Derivate liefert, welche man von dem β-Brom-

[1]) Diese Berichte XXII, 3005.

ester ableiten muss. Gemeinschaftlich mit den Herren Mintz, v. Kuhlberg und Ludwig habe ich die aus Malonsäureester erhaltenen Isobutenyl-, Methylisobutenyl-, Aethylisobutenyl- und Benzylisobutenyltricarbonsäureester der Verseifung unterworfen und hierbei stets das Auftreten von zwei Säuren constatirt. Die eine Modification dürfte die betreffende Bernsteinsäure, die andere die entsprechende substituirte Glutarsäure sein.

Man hat es dann also mit structurisomeren und nicht mit geometrisch isomeren Substanzen zu thun, welch' letztere nach der van't Hoff'schen Theorie unerklärbar gewesen wären. Zur Vervollständigung habe ich die folgenden Ester theils neu, theils wiederholt dargestellt und auf's Neue verseift, um auch hier die den Nebenreactionen entsprechenden Säuren aufzufinden:

Aethenyltricarbonsäureester	Sdp.	278°	(760 mm)
Propenyltricarbonsäureester	»	269°	771 »
Butenyltricarbonsäureester	»	279°	761 »
Isobutenyltricarbonsäureester	»	276°	758 »
Isohexenyltricarbonsäureester	»	285°	779 »
Methyläthenyltricarbonsäureester . . .	»	268.5°	767 »
Aethyläthenyltricarbonsäureester [Z.][1])	»	284°	755 »
Methylpropenyltricarbonsäureester [Z.][1])	»	278°	772.5 »
Aethylpropenyltricarbonsäureester [Z.][1])	»	285°	772 »
Methylbutenyltricarbonsäureester [Z.][1])	»	283°	756.8 »
Aethylbutenyltricarbonsäureester [Z.][1])	»	288°	756.8 »
Methylisobutenyltricarbonsäureester . .	»	277°	765 »
Aethylisobutenyltricarbonsäureester . .	»	296°	756.7 »
Benzyläthenyltricarbonsäureester . . .	»	255°	75.0 »
Benzylpropenyltricarbonsäureester . .	»	219°	30.0 »
Benzylbutenyltricarbonsäureester . . .	»	248°	45.0 »
Benzylisobutenyltricarbonsäureester . .	»	233°	23.0 »

Unterdessen haben wir auch die von der van't Hoff'schen Theorie geforderten zweiten Aethylmethyl-[2]) und Benzyläthylbernsteinsäuren gewonnen und Versuche in Angriff genommen, Derivate mit drei asymmetrischen Kohlenstoffatomen darzustellen. Die Ausarbeitung dieser Reactionen im Rahmen der von mir früher mit Voit und Hjelt bei der Dimethyl- und Diäthylbernsteinsäure mitgetheilten Grenzen behalte ich mir vor.

Riga, den $\frac{18.}{30.}$ November 1889.

---

[1]) Zincke'sches Thermometer ganz im Dampf.
[2]) Diese Berichte XXII, 1817.

565. W. Müller-Erzbach: Die Dissociation wasserhaltiger Verbindungen und die Constitution des gebundenen Wassers.

(Eingegangen am 2. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem die von mir nach der Veränderung des Dampfdrucks angegebenen Abstufungen in der Zersetzbarkeit wasserhaltiger Verbindungen durch directe Druckmessungen von Lescoeur und Mathurin wie von Lescoeur allein oder durch Beobachtung der Löslichkeitsverhältnisse aus den Schnittpunkten der Löslichkeitscurven von Roozeboom im Ganzen in 13 verschiedenen Fällen bestätigt sind, ist die Bedeutung der gemachten Unterschiede für die Constitution des Wassers unzweifelhaft geworden. Der leichteren Uebersicht wegen habe ich deshalb nachstehend die an verschiedenen Stellen dieser »Berichte« vereinzelt mitgetheilten Resultate kurz zusammengestellt. Es sind dabei jedesmal diejenigen Wassermoleküle, welche eine höhere Spannung zeigen, durch ein +-Zeichen nach rechts abgetrennt:

$Na_2HPO_4 + 2H_2O + 5H_2O + 5H_2O$,
$Na_2CO_3 + H_2O + 9H_2O$,
$Na_2B_4O_7 + 5H_2O + 5H_2O$,
$Na_2SO_4 + 10H_2O$,
$MgSO_4 + H_2O + 5H_2O + H_2O$,
$NiSO_4 + H_2O + 5H_2O + H_2O$,
$CoSO_4 + H_2O + 5H_2O + H_2O$,
$FeSO_4 + H_2O + 3H_2O + 3H_2O$,
$ZnSO_4 + H_2O + H_2O + 5H_2O$,
$CuSO_4 + H_2O + H_2O + H_2O + 2H_2O$,
$MnSO_4 + H_2O + H_2O + 3H_2O$,
$CaCl_2 + H_2O + H_2O + 2H_2O + 2H_2O$,
$MgCl_2 + 4H_2O + 2H_2O$ [1]),
$CoCl_2 + 2H_2O + 4H_2O$,
$NaBr + 4H_2O$,
$MnCl_2 + H_2O + H_2O$,
$BaCl_2 + H_2O + H_2O$,
$NaS_2O_3 + 2H_2O + 3H_2O$,
$PbC_4H_6O_4 + 3H_2O$,
$NaC_2H_3O_2 + 3H_2O$,
$NaN_2O_6 + 2H_2O + H_2O$,
$CaN_2O_6 + 4H_2O$,
$CaN_2O_6 + 2H_2O + H_2O$,
$ZnN_2O_6 + 3H_2O + H_2O + H_2O$,
$AlK(SO_4)_2 + 3H_2O + 9H_2O$,

[1]) Nur bis $MgCl_2 + 4H_2O$ zerlegt.

$$Al\,NH_4(SO_4)_2 + 3\,H_2O + 9\,H_2O,$$
$$Al\,Na(SO_4)_2 + 6\,H_2O + 6\,H_2O,$$
$$Cr\,K(SO_4)_2 + 6\,H_2O + 6\,H_2O,$$
$$Ba\,H_2O_2 + H_2O + H_2O + 5\,H_2O + H_2O,$$
$$Sr\,H_2O_2 + H_2O + 6\,H_2O + H_2O.$$

Eine nach meinen Beobachtungen noch wahrscheinliche, aber nicht mit voller Bestimmtheit angezeigte Abstufung für das Wasser von drei Alaunen ist dabei nicht genannt, bei Kupfervitriol konnte für Temperaturen über 40° hinaus das zweite und das dritte Wassermolekül in der vorstehend bezeichneten Weise nicht mehr unterschieden werden. Eine Reihe neuer Versuche, welche mit mehreren Salzen, besonders mit unterschwefligsaurem Natron und mit Bleiacetat bei höheren, zwischen 30 und 55° liegenden Temperaturen ausgeführt wurden, haben die früheren Beobachtungen ohne Ausnahme bestätigt.

---

566. E. Klimenko: Zur Frage über die Aethylenmilchsäure aus Fleischextracten.

(Eingegangen am 4. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Im letzten Hefte dieser Berichte[1]) äussert sich Hr. Max Siegfried in seiner Abhandlung über die Aethylenmilchsäure: »Klimenko konnte aus Fleischmilchsäure ein amorphes in Alkohol leicht lösliches Zinksalz nicht erhalten.« Das ist nicht ganz richtig. Hr. Max Siegfried citirt aus Correspondenzen über die gehaltenen Vorträge in der Chem. Section der V. Versammlung russischer Naturforscher und Aerzte in Warschau 1876[2]), wo gesagt ist: »Klimenko hat nicht das schwierig krystallisirende, in Alkohol leicht lösliche Zinksalz der Fleischmilchsäure von Wislicenus erhalten«, d. h. das Zinksalz der Aethylenmilchsäure aus Fleischextracten, das ebenso HHrn. Erlenmeyer[3]) und Heintz[4]), wie bekannt, nicht erhalten haben, und welches Hr. Max Siegfried auch aus Fleischextracten nicht bekommen hat. In genannter Correspondenz ist nur kurz das Resultat meiner Arbeit citirt, während aus meiner Abhandlung über die ganze Untersuchung der Milchsäuren, die sich im russisch. Chem. Journ. (T. XII, S. 17 u. 96)

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2711.
[2]) Diese Berichte IX, 1604.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 158, 262 u. 191, 261.
[4]) Ann. Chem. Pharm. 157, 320.

befindet, sich kurz Folgendes ergiebt: »Ich habe aus Fleischmilchsäure (in Mutterlaugen des paramilchsauren Zinks) ein amorphes, in Alkohol leicht lösliches Zinksalz erhalten, das nach seinen Eigenschaften dem Salze von Wislicenus gleich war, aber die Analyse hat gezeigt, dass dieses Salz kein äthylenmilchsaures Zink war; und nachdem ich aus Fleischextracten ganz reine Fleischmilchsäure erhalten hatte, zeigte sich, dass das aus dieser Säure bereitete Zinksalz nach seinen Eigenschaften und Analysen nichts anderes als das Zinksalz der Paramilchsäure war.

567. E. Dürkopf: Ueber Belladonin.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Institute der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 6. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Als Belladonin werden die braunen, bis zur Syrupsdicke eingeengten Mutterlaugen bezeichnet, welche bei der Atropingewinnung kein krystallisirbares Alkaloïd mehr liefern. Dasselbe ist ein Gemenge von Belladonin im engeren Sinne, von Atropin, Hyoscyamin und Hyoscin (siehe weiter unten), sowie von deren Zersetzungsproducten Tropin, Pseudotropin und Tropasäure.

G. Merling[1]) hat zuletzt über Belladonin gearbeitet und stellte im Jahre 1884 weitere Mittheilungen demnächst in Aussicht; letztere Bemerkung veranlasste mich damals, die bereits begonnene Untersuchung einzustellen, welche ich jetzt, da weitere Arbeiten des genannten Forschers nicht erschienen sind, wieder aufnehmen möchte.

Das Rohbelladonin wird zunächst in saurer Lösung tagelang mit Aether und Chloroform digerirt, um die begleitenden Kohlenwasserstoffe u. s. w. nach Möglichkeit zu entfernen. In der so gereinigten Base lässt sich durch geeignete Mittel das Atropin in Tropin und Tropasäure spalten, während das Hyoscin (18—20 pCt.) in Lösung geht und das sogenannte Belladonin unverändert bleibt. Das in Lösung gegangene Hyoscin lässt sich leicht mit Hülfe des Golddoppelsalzes isoliren; dasselbe bildet mässig glänzende, in Wasser schwer lösliche Prismen, welche im Roth'schen Apparat bei 200° schmelzen. Hyoscingold hat unter denselben Bedingungen den gleichen Schmelzpunkt.

Die Elementaranalyse, sowie Goldbestimmung, entsprechen der Zusammensetzung:

[1]) G. Merling, diese Berichte XVII, 381.

	Berechnet für $C_{17}H_{23}NO_3, AuCl_3$	Gefunden I.	II.
C	32.5	32.4	— pCt.
H	3.8	3.7	— »
Au	31.2	—	30.8 »

Das Vorkommen von Hyoscin im Rohbelladonin erklärt das Vorhandensein von Pseudotropin in dessen Zersetzungsproducten; aus diesen haben schon früher Ladenburg und Roth [1]), sowie Merling eine Base isolirt, welche sie zwar nicht mit Pseudotropin zu identificiren vermochten, die sicher aber damit identisch ist.

Die weitere Untersuchung über das Belladonin möchte ich mir vorbehalten.

---

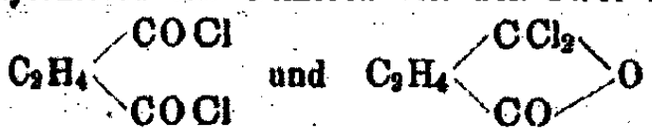
568. William Orren Emery: Zur Constitution des Succinylchlorids.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 11. December.)

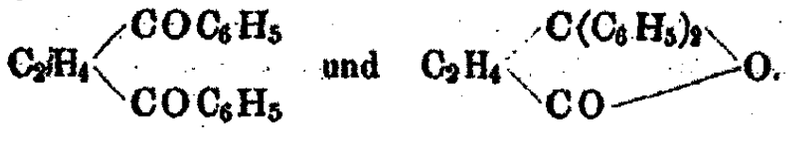
Ursprünglich hatte ich die Absicht, das Verhalten des Tricarballylchlorids, welches kürzlich von mir [2]) beschrieben worden, gegen Natriummethylat zu untersuchen, um womöglich einen dem auf anderem Wege erhaltenen isomeren Tricarballylsäuretrimethylester darzustellen. Allein da die Verhältnisse hier etwas complicirter liegen wie bei dem Succinylchlorid, so habe ich es vorgezogen, diese Reaction zunächst auf Succinylchlorid zu übertragen, und den dabei entstandenen Dimethylester mit dem aus Silbersuccinat und Methyljodid bereiteten Dimethylester zu vergleichen.

Bekanntlich macht die Arbeit von Auger [3]) es wahrscheinlich, dass das Succinylchlorid ein Gemisch von den zwei Verbindungen:



und

ist. Genannter Forscher erhielt nämlich durch Behandlung des Succinylchlorids mit Benzol und Aluminiumchlorid zwei isomere Körper, denen er folgende Formeln zuschreibt:



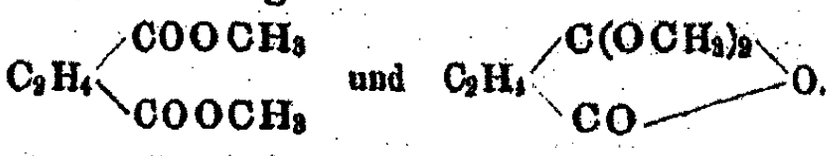
und

---

[1]) Ladenburg und Roth, diese Berichte XVII, 152.

[2]) Diese Berichte XXII, 2920. [3]) Bull. soc. chim. 49, [1], 323, 345.

Zeigte das Succinylchlorid ein ähnliches Verhalten gegen Natriummethylat, so könnten zwei Dimethylester entstehen und zwar von folgender Zusammensetzung:



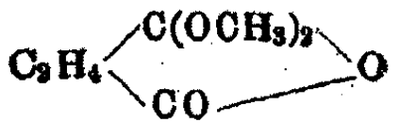
Bernsteinsäuredimethylester ist bisher nur durch Sättigen einer methylalkoholischen Lösung von Bernsteinsäure mit Salzsäure erhalten worden. Ich habe denselben dargestellt:

1. Aus bernsteinsaurem Silber und Methyljodid bei 100°;
2. aus Succinylchlorid und trockenem Natriummethylat in ätherischer Lösung.

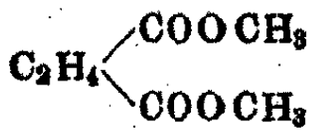
Die nach diesen Methoden erhaltenen Dimethylester zeigten sowohl vor wie auch nach der Rectification denselben Schmelzpunkt und den nämlichen Siedepunkt, als die Ester der Destillation unter stark vermindertem Druck unterworfen wurden. Die spec. Gewichtsbestimmungen ergaben grosse Uebereinstimmung. Zur leichten Orientirung möge folgende tabellarische Uebersicht dienen:

Bernsteinsäure-dimethylester	Schmelzp.	Siedep.	Spec. Gewicht
aus Succinylchlorid	19°	80° bei 10—11 mm	$d\frac{20}{4} = 1.12087$
aus Silbersuccinat	19°	80° bei 10—11 mm	$d\frac{20}{4} = 1.12067$

Demnach kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass die zwei Dimethylester identisch sind. Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, dass primo loco ein Ester von der Constitution



auch gebildet wird, der im Moment der Entstehung leicht in die stabilere Modification



übergeht.

Obige Beobachtungen stimmen mit den von Graebe[1]) in der Phtalsäure- resp. Tetrachlorphtalsäurereihe gemachten Erfahrungen überein.

Ich möchte nur noch dazu bemerken, dass ich Succinylchlorid (aus Anhydrid und Phosphorpentachlorid dargestellt) fractionirt habe. Von den verschiedenen Fractionen erstarrten zwei schon bei Zimmer-

[1]) Ann. Chem. Pharm. 238, 325.

temperatur zu blätterartigen Krystallen und lieferten bei der Analyse den Chlorgehalt des Succinylchlorids. Ob die Verbindung ein isomeres oder das bekannte in reinerem Zustande ist, mögen weitere von mir angestellte Versuche entscheiden.

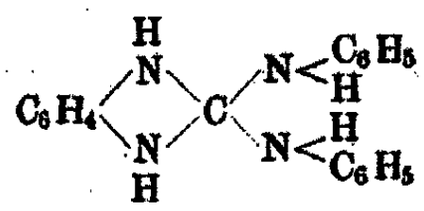
Bonn, den 9. December 1889.

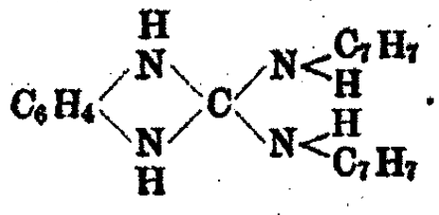
---

569. Ira Moore: Ueber die Condensationsproducte aus aromatischen Carbodiimiden und Orthodiaminen.

(Eingegangen am 23. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Wie ich vor einiger Zeit mitgetheilt habe[1]), entstehen beim Erhitzen gleicher Moleküle des Carbodiphenylimids, bezw. Carbodi-*p*-tolylimids und von *o*-Phenylendiamin gut krystallisirende Basen: das Di-phenylamido- und Di-*p*-tolylamidomethylen-*o*-phenylendiamin:





Diese Körper charakterisiren sich durch grosse Beständigkeit und destilliren z. B. bei hoher Temperatur ohne Zersetzung.

Nachträgliche Spaltungsversuche an der Diphenylamidobase mit 20procentiger Salzsäure fielen negativ aus; bei 150—200°, ja 240 bis 250° trat eine irgendwie nennenswerthe Spaltung nicht ein.

Ausser mehreren Salzen des diphenylamidirten und ditolylamidirten Methylen-*o*-phenylendiamins habe ich auch ein Dibenzoyl- und Tetrabenzoylderivat der ersteren Base schon beschrieben. Gut charakterisirte, acetylirte Abkömmlinge derselben waren aber nicht erhältlich.

Nun meine Erfahrungen über einige weitere Derivate der phenylamidirten und dann der tolylamidirten Methylenphenylenbase.

Dimethylirtes Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{19}H_{16}(CH_3)_2N_4$.

Die Phenylenbase wurde in holzgeistiger Lösung mit Aetzkali und überschüssigem Methyljodür gut 2 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, worauf ich das unveränderte Jodür und den meisten Holzgeist ab-

[1]) Diese Berichte XXII, 1635.

destillirte, dann Wasser zusetzte. Ausgiebiger, flockiger, weisser Niederschlag. Derselbe schoss aus seiner alkoholischen Lösung beim langsamen Abdunsten in farblosen, büschlig gestellten Nadeln bis feinen Prismen an und wurde durch neue Krystallisationen ganz rein erhalten.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{91}H_{99}N_4$	Gefunden
Kohlenstoff	76.36	76.51 pCt.
Wasserstoff	6.67	6.58 »
Stickstoff	16.97	17.17 »

Die dimethylirte Base schmilzt noch nicht bei 200°, bräunt sich aber und zersetzt sich allmählich. Sie ist in kochendem Wasser etwas löslich, fast unlöslich in Aether, ebenso in kaltem Benzol, in heissem löst sie sich reichlich, in kaltem Weingeist spärlich, in heissem leicht.

Versuche zur Darstellung von tetramethylirter Base bei 120 bis 130° mit Holzgeist, stark überschüssigem Aetzkali und Jodmethyl ergaben eine ölige, noch nicht ausreichend gereinigte Verbindung.

Tetranitrosoderivat des Di-phenylamido-methylen-o-phenylendiamins, $C_{19}H_{14}(NO)_4N_4$.

Ich setzte zur ununterbrochen gut gekühlten Lösung der Methylenphenylenbase (1 g) in Eisessig nach und nach bis zum Ueberschuss [1]) eine concentrirte wässerige Lösung von Natriumnitrit (2 g 97procentiges Nitrit statt theoretisch erforderter 0.94 g). Besonders gegen Schluss starke Entwicklung rothbraunen Dampfes. Reichlich trat hierbei eine hellgelbe, aus feinen Nadeln bestehende Substanz auf. Die Reactionsmasse wurde zu viel Wasser gesetzt. Neue Ausscheidung gelber, feiner Nadeln; Niederschlag wurde abfiltrirt und vollständig ausgewaschen. Krystallisationsversuche aus Aether, Benzol und noch andern Solventien führten nicht zum Ziel. Wohl sind zum Theil recht hübsche Krystallnadeln erhalten worden, aber immer entstand, in Folge partieller Zersetzung, auch dunkle, schmierige Substanz.

Ich habe daher das nicht umkrystallisirte, übrigens sehr schön und rein aussehende Präparat, welches bei ca. 137—138° schmolz, im Exsiccator getrocknet und ohne Weiteres analysirt.

	Ber. für $C_{19}H_{14}(NO)_4N_4$	Gefunden	
Kohlenstoff	54.54	54.37	— pCt.
Wasserstoff	3.35	3.26	— »
Stickstoff	26.80	27.09	26.82 »

Die Tetranitrosoverbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, reichlich in heissem Benzol, dess-

[1]) Mit Ausschluss eines Ueberschusses an Natriumnitrit dargestelltes Präparat besitzt weniger gute Eigenschaften und besteht muthmasslich aus mehr denn nur einer Nitrosoverbindung.

gleichen schon in der Kälte in Aether und Eisessig. Auch von verdünnter, warmer Salzsäure und Schwefelsäure wird sie reichlich aufgenommen.

Bei ca. 110° erlitt der Nitrosokörper fortgesetzte Gewichtsabnahme und färbte sich dunkler, ohne dass sich die Krystallconfiguration zunächst ersichtlich änderte.

Mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure gab die Nitrosoverbindung ausgezeichnet die Liebermann'sche Reaction. Nur concentrirte Schwefelsäure allein bewirkte Schwarzfärbung, welche ausnahmsweise in's Grüne umschlug, meistens aber nach wenigen Minuten bis an ein lichtes Gelb verschwand.

Diacetylirtes Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_4$.

Die tolylamidirte Base löste sich in Essigsäureanhydrid (1 g und und 3 g) unter gelinder Erwärmung, worauf die ganze Masse erstarrte. Ich habe sie, behufs vollständiger Reaction, ca. 1 Stunde auf 120° erhitzt, dann die dickölige Schmelze mit Wasser und mit Sodalösung behandelt. Rückstand ein dichter, grauer Körper. Dieser krystallisirte aus verdünntem, warmem Alkohol in gruppenweise vereinigten, feinen, weissen Nadeln. Wiederholte Krystallisation, nach demselben Verfahren, änderte die Eigenschaften des Präparates nicht. Und ebensowenig die Krystallisation aus einem Benzol- Petroläthergemisch. Schmelzpunkt der Verbindung constant 142 — 143°.

Ihre Analyse stimmte auf ein diacetylirtes Ditolylmethylenphenylentetramin, $C_{25}H_{26}N_4O_2$.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	72.46	72.31 pCt.
Wasserstoff	6.28	6.01 »
Stickstoff	13.53	13.70 »

Das Diacetylderivat löst sich auch in kaltem Alkohol und Benzol leicht, in warmem Aether reichlich, fast gar nicht in Petroläther. Auf Platinblech verdampft es rückstandslos.

Versuche zur Darstellung von tetracetylirtem Di-*p*-tolylamidomethylen-*o*-phenylendiamin bei 160° mit sehr stark überschüssigem Essigsäureanhydrid lieferten allein diacetylirte Verbindung.

Bei 180° entstand unter sonst gleichen Umständen ein dunkler, unerquicklicher Körper, dessen Reinigung nicht zu erzielen war.

Dibenzoylirtes Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{21}H_{20}(C_7H_5O)_2N_4$.

Angewandt 1 g Base und 5 g Benzoësäureanhydrid. Sie wurden 1 Stunde auf 130—140° erhitzt. Das dunkelbraune, auch in der

Kälte ölige, aber bei der Extraction mit Sodalösung erstarrte und lichter gewordene Reactionsproduct schoss aus kochendem Alkohol an in mehrentheils büschlig geordneten, glänzenden, farblosen Nadeln bis feinen Prismen. Neue Krystallisation brachte reines Präparat vom constanten Schmp. 184—185°.

Nach Analysenbefund war dibenzoylirte Base, $C_{25}H_{30}N_4O_2$, entstanden.

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	78.07	78.03 pCt.
Wasserstoff	5.58	5.43 »
Stickstoff	10.41	10.56 »

Ist löslich: reichlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol, desgleichen in heissem Benzol, wenig in Aether und so gut wie nicht in Petroläther.

Tetrabenzoylderivat, $C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_4N_4$.

Entsteht ziemlich schwieriger als entsprechendes Derivat des Diphenylamido-methylenphenylendiamin. Deshalb wurden Ingredientien — 2 g Di-tolylamido-methylenphenylendiamin und 18 g Benzoësäureanhydrid — länger und höher erhitzt, nämlich 2½ Stunden auf 240—250° (statt 1 Stunde und 220°). Rohrinhalt eine krystallinische, dunkelrothe Masse. Bei der anhaltenden Digestion mit warmer Sodalösung (Wegschaffung des stark überschüssigen Säureanhydrids und von entstandener Säure) verschwand der allermeiste Farbstoff. Rückstand nur noch hellbraun. Derselbe löste sich erst in sehr vielem kochendem Alkohol und schoss daraus beim Erkalten an in kleinen, feinen, weissen, glänzenden Nadeln, welche nochmals aus kochendem Alkohol oder aus kochendem Cumol krystallisirt wurden. Aus letzterer Lösung erhält man sie so, als ob sie in kleinen Büscheln um und um an Stengeln sitzen würden. Schmelzpunkt der Verbindung auffallend hoch, 273—274°.

Elementaranalyse:

	Berechnet für Tetrabenzoylderivat	Gefunden
Kohlenstoff	78.82	78.88 pCt.
Wasserstoff	5.10	5.24 »
Stickstoff	7.51	7.67 »

Löst sich: wenig in kaltem Alkohol und Benzol, nicht reichlich beim Erhitzen, fast nicht in Aether und Petroläther, auch sehr wenig in kaltem Cumol, aber reichlich beim Kochen.

Auf Platinblech verdampfte die tetrabenzoylirte Base,

$$C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_4N_4,$$

vollständig, während die Dibenzoylverbindung etwas Kohle zurückliess.

Tetranitrosoderivat des Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamins, $C_{31}H_{18}(NO)_4N_4$.

Nitrosirungsverfahren gleich demjenigen bei der Nitrosirung der correspondirenden diphenylamidirten Base. Ueberschüssiges Natriumnitrit wiederum zu empfehlen.

Die Tetranitrosoverbindung krystallisirte zum Theil direct aus dem Eisessig, gleichfalls in feinen gelben Nadeln. Auf Wasserzusatz nahm die Ausscheidung stark zu. Krystallisationsversuche förderten nicht — aus gleichem Grunde wie bei früher besprochener Nitrosoverbindung.

Der Stickstoffgehalt der exsiccatortrockenen Präparate that dar, dass im Titel genannte Substanz entstanden war.

	Ber. für $C_{31}H_{18}N_8O_4$	Gefunden	
Stickstoff	25.11	25.21	24.95 pCt.

Der neue Nitrosokörper entwickelt gegen 120° rothbraunen Dampf, färbt sich hierbei dunkler und schmilzt bei circa 130°. Löst sich leicht in Alkohol, Aether, auch in warmem Benzol, so gut wie nicht in Petroläther. Giebt mit Phenol und concentrirter Schwefelsäure die Reaction der Nitrosokörper. Durch concentrirte Schwefelsäure ohne Weiteres erfolgt Schwarzfärbung, welche in wenigen Minuten einem blassen Violett weicht.

Nach Dahm und Gasiorowski [1]) wirkt Carbodiphenylimid auf das Diphenylamidomethylen-*o*-toluylendiamin (Product aus gleichen Molekülen Carbodiphenylimid und sogenanntes *o*-Toluylendiamin) bei 130—140° nicht ein. Indessen wird bei höherer Temperatur muthmaasslich doch eine neue Base entstehen, was folgende Erfahrungen nahe legen.

Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin, $[C_6H_4(NH_2)_2 + 2C(N_6H_5)_2] = C_{32}H_{28}N_6$.

Carbodiphenylimid und *o*-Phenylendiamin — gleiche Moleküle — wurden einige Zeit bei 140° gehalten, dann das Product (Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin) mit noch einem Molekül des Diimids vermischt und höher, ein Paar Stunden auf 200° erhitzt. Die dicksyrupöse, ziemlich dunkle Schmelze roch anilinartig; in ein Uhrenglas umgefüllt, erstarrte sie sehr rasch zu einer harten, glasartigen Masse, welche selbst nach Wochen keine Krystallisation zeigte, übrigens spröde und leicht zu pulvern war.

Durch warmen Weingeist ging alles leicht in Lösung. Diese schied beim Erkalten und Eindunsten, trotz ihrer stark braunen Farbe,

---

[1]) Diese Berichte XIX, 3057.

doch nur wenig gefärbte Krystalle aus, welche durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren ganz farblos und vom constanten Schmelzpunkt 138—139° erhalten wurden.

Ihre Analyse stimmte auf eine Verbindung aus 1 Mol. *o*-Phenylendiamin und 2 Molekülen Carbodiphenylimid, also ein Hexamin, welches wenigstens vorläufig »Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin« heissen mag.

	Ber. für $C_{32}H_{28}N_6$	Gefunden
Kohlenstoff	77.42	77.69 pCt.
Wasserstoff	5.65	5.79 »
Stickstoff	16.93	16.76 »

Das Hexamin lässt sich unschwer in gut ausgebildeten prismatischen Krystallen erhalten.

Hr. Dr. Schall war so freundlich, dieselben zu messen, wofür ihm auch hier bester Dank ausgedrückt sei.

Ich lasse seine Angaben folgen:

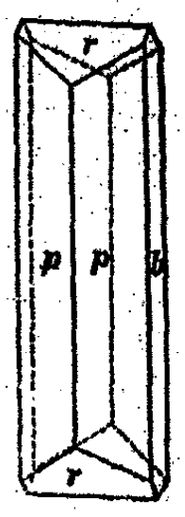
Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.66334 : 1 : 0.5685.$

Beobachtete Formen:

$p = \{110\} \infty P$, $b = \{010\} \infty \breve{P} \infty$, $r = \{\overset{\cdot}{1}01\} \tilde{P} \infty$.

Entwicklung: Dünn prismatisch nach der Vertical-Axe.



	Gemessen	Berechnet
$r : r = (101) : (\dot{1}01)$	$= *81^0\ 11^3/_3'$	—
$p : p = (110) : (1\bar{1}0)$	$= *67^0\ 7'$	—
$p : b = (110) : (010)$	$= 56^0\ 32'$	$56^0\ 26^1/_2'$
$r : p = (101) : (110)$	$= 57^0\ 17^1/_4'$	$57^0\ 6^3/_3'$
$r : b = (101) : (010)$	$= 90^0\ 21^1/_3'$	$90^0\ 0'$

Spaltbarkeit nach b, durch welches das Axenbild sichtbar. Durchsichtig mit gut entwickelten, glänzenden Flächen. Es fanden sich nur die angegebenen an sämmtlichen beobachteten Individuen.

Die neue Base löst sich: reichlich bis leicht in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, leicht in den warmen Flüssigkeiten, so gut wie nicht in Petroläther. Ihres Schmelzpunktes ist schon gedacht worden. Sie destillirte bis an sehr wenigen Rückstand, doch nicht ohne Zersetzung. Destillat ein ganz dicker, hellgelber Syrup. Dasselbe liefert bei erneuter Destillation ein bis 200° übergehendes Oel und einen bei höherer Temperatur siedenden Körper, welcher in der Vorlage bald glasartig erstarrte.

Erste Fraction erwies sich als Anilin durch Geruch, charakteristische Reaction mit Chlorwasser u. s. w. Das Acetylderivat (bereitet durch

Kochen mit Eisessig) krystallisirte in farblosen, wie Acetanilid aussehenden Blättern mit dessen Schmelzpunkt 112—113°.

Die zweite glasartig erstarrte Fraction (Hauptmenge) wurde durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol in feinen weissen Nadeln erhalten, welche den Habitus des Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamins, auch dessen Farbenreactionen (s. diese Berichte XXII, 1636) zeigten und bei 158—159° schmolzen statt 159—160°, wie für jene Base angegeben wird.

Dass kein anderer Körper vorlag, bestätigte die Elementaranalyse.

	Ber. für $C_{19}H_{18}N_4$	Gefunden
Kohlenstoff	75.50	75.38 pCt.
Wasserstoff	5.96	5.85 »
Stickstoff	18.54	18.62 »

Hiernach zerfällt die tetraphenylamidirte Methylenphenylenbase durch höhere Temperatur, wenigstens der ganz überwiegenden Hauptmenge nach, in diphenylamidirte Base und Anilin.

Das in concentrirter Schwefelsäure aufgenommene Hexamin färbt sich auf Zusatz von etwas Kaliumnitrat hellbraun, Kaliumnitrit intensiv dunkelbraun.

Bemerkenswerther und nicht vorauszusehender Weise wird die secundär erhaltene Base im Gegensatz zur primären Verbindung durch Salzsäure relativ unschwer zersetzt.

Ich erhitzte das Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin mit 20procentiger überschüssiger Salzsäure ca. 4 Stunden auf 150°. Das Versuchsrohr war durchsetzt von langen, weissen, prismatischen Nadeln in schwach gelblicher Flüssigkeit. Kein Druck vorhanden.

Die abfiltrirten und mit Wasser gewaschenen Krystalle (A; Mutterlauge B) erwiesen sich als frei von Chlor. Sie schmolzen bei 245—246° und nicht anders nach der Krystallisation aus Weingeist, aus dem sie in Nadeln bis feinen Prismen anschossen.

Basische Eigenschaften der Verbindung gleich null. Aussehen conform demjenigen des Carbanilids, nur dass dieses bei 235° und nicht bei 245—246° schmelzen soll.

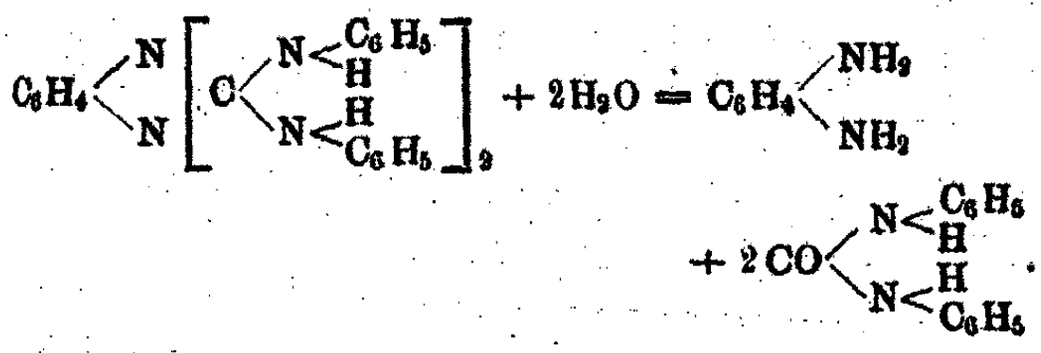
Doch die Elementaranalyse that dar, dass kein anderer Körper entstanden war.

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O$	Gefunden	
Kohlenstoff	73.59	73.39	— pCt.
Wasserstoff	5.66	5.73	— »
Stickstoff	13.21	13.06	13.16 »

Neben dem Diphenylharnstoff hatte sich muthmaasslich Diphenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin gebildet. Doch erzeugte überschüssige Natronlauge in der von den Harnstoffkrystallen (im Versuchsrohr) unter Nachwaschen getrennten Lösung keinen Niederschlag.

Nunmehr war an o-Phenylendiamin zu denken. Ich habe die alkalische Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgezogen. Destillationsrückstand der Auszüge eine syrupöse, hierauf krystallinisch erstarrte Substanz vom Verhalten erwähnten Diamins. Zu deren alkoholischer Solution in Eisessiglösung gesetztes Phenanthrenchinon veranlasste beim Erwärmen fast sofort einen hellgelben, feinnadligen Niederschlag, welcher bei 216—217° schmolz, sich mit concentrirten Mineralsäuren tiefroth färbte und hiernach zweifelsohne Hinsberg's[1]) Phenanthrazin war.

Das Tetra-phenylamidodi-methylen-o-phenylendiamin war im Sinne folgender Gleichung zerlegt worden:



Die Spaltung des Hexamins geht, wie eine quantitative Bestimmung erweist, glatt vor sich.

1.014 g dieser Base (Versuchsverhältnisse wie oben angegeben) lieferten 0.8524 g Diphenylharnstoff statt 0.8631 g, d. s. 98.74 pCt. der theoretischen Menge.

Mit Säuren bildet das Hexamin krystallisirende Salze, zum Theil von ungewöhnlicher Zusammensetzung.

Chlorhydrat, $2C_{32}H_{28}N_6 . 3HCl$.

Die Base löst sich in verdünnter Salzsäure auch in der Wärme nicht leicht. Beim Erkalten schiessen kleine, dünne, farblose Tafeln an.

Chlorgehalt des scharf (120°) getrockneten Salzes.

Berechnet für obige Formel		Gefunden	
Chlor	9.67	10.10	9.83 pCt.

Die Salzsäureverbindung wird von kaltem reinem Wasser wenig, von heissem leicht gelöst, auch leicht von Alkohol, so gut wie nicht von Aether.

Platindoppelsalz, $4C_{32}H_{28}N_6 . 3H_2PtCl_6$.

Zu einer warmen alkoholisch-salzsauren Lösung der Base wurde überschüssig in gleicher Lösung Platinchlorid gesetzt. Beim Erkalten bildeten sich in grosser Menge kleine aber hübsche, gestreifte, orangerothe Täfelchen.

Analysirt bei 120° getrocknete Verbindung.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 237, 340.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden		
Kohlenstoff	47.81	47.76	—	pCt.
Wasserstoff	3.67	3.67	—	»
Platin	18.16	18.36	18.28	»

Das Doppelsalz ist in Wasser und Aether unlöslich, in kaltem Alkohol sehr wenig und auch in heissem nur schwer löslich.

Sulfat, $C_{32}H_{28}N_6 . 2H_2SO_4$.

Krystallisirt aus concentrirter alkoholischer Lösung in einzeln auftretenden, kleinen, farblosen, prismatischen Nadeln. Löst sich in kaltem Wasser wenig, in kaltem Weingeist reichlich, in den beiden heissen Flüssigkeiten leicht, nicht in Aether.

Scharf getrocknetes Salz.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	28.32	28.09 pCt.

Tetramethylirtes Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{32}H_{28}(CH_3)_4N_6$.

Die tetraphenylamidirte Base wurde in holzgeistiger Lösung mit überschüssigem Aetzkali und sehr stark überschüssigem Jodmethyl ca. 2 Stunden rückfliessend erhitzt, dann die meiste Flüssigkeit abdestillirt und zum Rückstand viel Wasser gesetzt. Reichlicher flockiger, bis an schwachen Rosastich weisser Niederschlag. Abfiltrirt, gewaschen und getrocknet. Derselbe krystallisirte aus warmem Benzol in schönen, weissen, prismenähnlichen Nadeln, welche direct und nach erneuter Krystallisation bei 181—182° schmolzen.

Stickstoffbestimmung:

	Berechnet für obige Formel	Gefunden	
Stickstoff	15.22	15.25	15.35 pCt.

Die Tetramethylverbindung löst sich leicht in Alkohol, reichlich namentlich beim Erwärmen in Aether und Benzol. Durch Mineralsäuren wird sie leicht aufgenommen. Verdampft bis an geringen kohligen Rückstand.

Tetracetylderivat, $C_{32}H_{24}(C_2H_3O)_4N_6$.

Ingredientienmenge: 5 g Essigsäureanhydrid und 1 g Tetraphenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin. Versuchsdauer und Temperatur: 1 Stunde und 120—130°. Hellgelbe, ölige Reactionsmasse. Nach der Extraction mit Sodalösung und mit Wasser zurückgeblieben ein harter, wenig gefärbter Körper. Krystallisirte aus warmem Benzol-Petroläthergemisch in Gruppen aus weissen, wohl ausgebildeten, dünnen Prismen. Schmelzpunkt constant 125—126°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{40}H_{36}N_6O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	72.29	72.01 pCt.
Wasserstoff	5.42	5.57 »
Stickstoff	12.65	12.74 »

Das Acetylderivat löst sich (auch in der Kälte) leicht in Alkohol, Aether und Benzol, in Petroläther nur sehr wenig.

Tetrabenzoylderivat, $C_{32}H_{24}(C_7H_5O)_4N_6$.

Ingredientienmenge, Versuchstemperatur und Versuchsdauer: 1 g Tetraphenylamidodi-methylenphenylenbase und 5 g Benzoësäureanhydrid; 140—150°; 1½ Stunden. Ueberschüssiges Säureanhydrid wie üblich entfernt. Rückstand compacte, hellgelbliche Substanz. Diese wurde aus heissem Alkohol rein krystallisirt. So als einziges Product erhalten einzeln stehende kleine, doch dicke, farblose Nadeln bis Prismen. Invariabler Schmelzpunkt 181—182°.

Untersucht stark getrocknetes Präparat.

	Berechnet	Gefunden	
Stickstoff	9.21	8.61	9.01 pCt.

Die Tetrabenzoylverbindung ist löslich: spärlich in kaltem, reichlich in heissem Alkohol, sehr wenig in Aether, desgleichen in kaltem Benzol, in heissem reichlich und fast gar nicht in Petroläther. Verflüchtigt sich auf Platinblech, trotz so hohen Moleculargewichts, rückstandslos.

Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin, $[C_6H_4(NH_2)_2 + 2C(NC_7H_7)_2] = C_{36}H_{36}N_6$.

Darstellungsverfahren demjenigen correspondirender tetraphenylamidirter Base ähnlich.

o-Phenylendiamin und Carbodi-*p*-tolylimid, je ein Molekül, wurden einige Zeit auf 130—140°, hierauf, nach Zugabe eines zweiten Moleküls des Diimids, noch 3—4 Stunden auf 200° erhitzt. Dickölige, stark braune Reactionsmasse. Sie ging beim Erkalten rasch über in ein hartes, sprödes, andauernd amorphes Glas. Dieses krystallisirte aus heisser alkoholischer Lösung in kleinen, doch hübschen, schon nahezu weissen und nach dem Umkrystallisiren rein weissen Nadeln. Auch die Krystalle der verschiedenen Mutterlaugen hatten ganz denselben Habitus.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{36}H_{36}N_6$	Gefunden
Kohlenstoff	78.26	78.30 pCt.
Wasserstoff	6.52	6.62 »

Das reine tetratolylirte Hexamin schmilzt constant bei 115—116°. Verdampft, wenigstens in kleiner Menge, ohne Kohlebildung. Ist löslich: reichlich in kaltem, leicht in heissem Alkohol oder Benzol, wenig bezw. nur spurenweise in Aether und Petroläther.

Reine concentrirte Schwefelsäure bewirkt farblose Lösung. Diese färbt sich auf Zusatz von etwas Kaliumnitrat dunkelbraun, etwas Kaliumnitrit tief röthlichbraun.

Mit 30procentiger Salzsäure bei 150° zersetzt sich das Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin ganz entsprechend der tetraphenylirten Base. — Druck im Versuchsrohr Null. Reactionsproduct gelbliche Flüssigkeit und syrupöse, dann harzige, schliesslich langsam grossblätterig krystallinisch gewordene Ausscheidung. — In Lösung *o*-Phenylendiamin. Nachgewiesen durch die Rothreaction mit Eisenchlorid und unter Darstellung von Phenanthrazin. Dessen Schmelzpunkt gefunden 216° statt 217°. — Krystallinisch gewordene Ausscheidung schoss aus Weingeist an in Nadeln vom Habitus des Di-*p*-tolylharnstoffs und vom Schmp. 254°, während Weith für diesen Körper 255° angiebt.

Die Salze auch des tetratolylirten Hexamins besitzen gute Eigenschaften.

Chlorhydrat, $2C_{36}H_{36}N_6 . 3HCl$.

Krystallisirt aus der alkoholischen oder besser wässerigen salzsauren Lösung der Base in einzeln stehenden, kleinen, weissen, prismatischen Nadeln.

Löst sich sehr wenig in kaltem, reichlich in heissem Wasser, leicht in Alkohol, nur spurenweise in Aether und nicht in Benzol.

Untersucht bei 100° getrocknete Verbindung.

Berechnet für obige Formel		Gefunden
Chlor	8.78	9.02 pCt.

Platindoppelsalz, $4C_{36}H_{36}N_6 . 3H_2PtCl_6 (+ 15H_2O)$.

Vermischte warme alkoholische Lösungen des salzsauren Tetratolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamins und von Platinchlorid scheiden obiges Doppelsalz — mässige Verdünnung vorausgesetzt — nach und nach aus in orangerothen, relativ grossen, schönen Tafeln.

Das Doppelsalz löst sich nicht in Wasser, Aether oder Benzol, nur sehr wenig in kaltem, reichlich in warmem Alkohol.

Lufttrockenes Präparat entliess bei 100° ca. 15 Mol. Wasser.

Berechnet für 15 Moleküle		Gefunden
Wasser	7.28	7.39 pCt.
Berechnet für anhydr. Verbindung		Gefunden
Platin	16.98	17.10 pCt.

Sulfat, $C_{36}H_{36}N_6 . 2H_2SO_4$.

Krystallisirte aus der warmen schwefelsauren Lösung der Base in nicht zusammenhängenden, schönen, weissen Nadeln. Wurde, zu

völliger Reinigung, noch aus reinem kochendem Wasser umkrystallisirt.

Löst sich spurenweise in kaltem, reichlich in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem Alkohol, leicht in heissem, so gut wie nicht in Benzol und Aether.

Angewandt bei 100° getrocknetes Sulfat.

	Berechnet für obige Formel	Gefunden
Schwefelsäure	26.20	26.32 pCt.

Tetracetylirtes Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{36}H_{32}(C_2H_3O)_4N_4$.

Angewandt: 1 g Base und 9 g Essigsäureanhydrid. Wurden 1 Stunde auf 120—130° erhitzt. Hellgelbe ölige Reactionsmasse. Bei Extraction mit Sodalösung blieb ein fester, wenig gefärbter Körper zurück.

Derselbe schoss aus warmem Benzol in kleinen, weissen, körnigen Krystallen an, welche direct und umkrystallisirt bei 114—115° schmolzen.

	Berechnet	Gefunden	
Stickstoff	11.67	11.56	11.81 pCt.

Die Acetylverbindung löst sich leicht in Alkohol, mässig in kaltem, leicht in heissem Benzol, sehr wenig in kaltem Aether, reichlich in heissem und nur spurenweise in Petroläther.

Tetrabenzoylderivat $C_{36}H_{32}(C_7H_5O)_4N_6$.

Ingredientienmenge: 1 g Base und 6 g Benzoësäureanhydrid. Sind 1 Stunde auf 130—140° erhitzt worden.

Der ziemlich dunkle Rückstand von der Extraction mit Sodalösung wurde durch wiederholte Krystallisation aus heissem Alkohol in Gruppen aus feinen, farblosen Nadeln erhalten. Schmelzpunkt 145—146°.

Elementaranalyse:

	Ber. für $C_{64}H_{52}N_6O_4$	Gefunden
Kohlenstoff	79.34	79.25 pCt.
Wasserstoff	5.37	5.34 »
Stickstoff	8.68	8.62 »

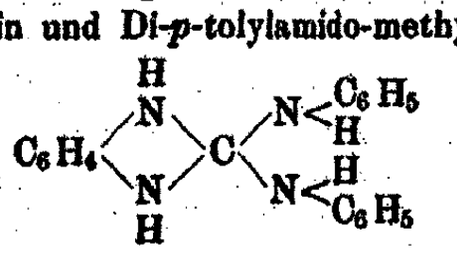
Die tetrabenzoylirte Base schmilzt constant bei 145—146°. Verdampft in kleiner Menge, wie das Acetylderivat, rückstandslos. Ist löslich: reichlich in kaltem Alkohol, wenig in kaltem Benzol, leicht in den beiden heissen Flüssigkeiten, reichlich in Aether, fast gar nicht in Petroläther.

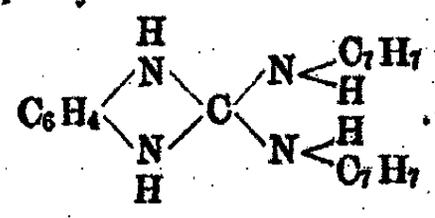
Noch habe ich ein tetranitrosirtes wie Tetra-phenylamido- so auch Tetra-tolylamidodi-methylen-o-phenylendiamin darzustellen beabsichtigt.

Ich versetzte obige Hexamine in Eisessiglösung mit überschüssigem Natriumnitrit, doch die erwartete Nitrosirung trat merkwürdiger Weise nicht ein, wenigstens konnten nur die ursprünglichen Basen allein (Schmelzpunkte und überhaupt sämmtliche Eigenschaften gleich; Probe auf Nitrosogruppen versagte) erhalten werden.

Zusammenfassung.

Mittheilung betrifft weitere Derivate und Reactionsverhältnisse der in diesen Berichten XXII, 1635 besprochenen, aus gleichen Molekülen Orthophenylendiamin und Carbodiphenylimid resp. Carbodi-*p*-tolylamid dargestellten Tetramine: Di-phenylamido-methylen-phenylendiamin und Di-*p*-tolylamido-methylen-phenylendiamin:





Von Salzen dieser Basen war schon die Rede, auch von den Benzoylderivaten des diphenylirten Tetramins.

Nun werde erwähnt dessen:

Dimethylderivat, $C_{19}H_{16}(CH_3)_2N_4$.

Erhalten aus Tetramin und Jodmethyl in holzgeistig-alkalischer Lösung. Bildet farblose Nadeln bis Prismen. Zersetzt sich, ohne zu schmelzen, bei 200°. Ist leicht löslich in heissem Weingeist, sehr wenig in Aether.

Darstellung eines Tetramethylderivats misslungen. Keine brauchbare Substanz erhalten.

Tetranitrosoderivat, $C_{19}H_{14}(NO)_4N_4$.

Bereitet aus Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, Eisessig und überschüssigem Natriumnitrit. Gelbe feine Nadeln. Schmelzen bei ca. 137—138°, zersetzen sich allmählich schon bei 100°. Sind reichlich bis leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Lösungen leicht veränderlich. Liefern zwar gut ausgebildete, aber durch entstandene dunkle Substanz verunreinigte Krystalle.

Diacetylirtes Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, $C_{21}H_{20}(C_2H_3O)_2N_4$.

Ingredientien: Ditolylamidirte Methylenphenylenbase und Essigsäureanhydrid. Versuchstemperatur 120°. — Krystallisirt in weissen feinen Nadeln. Schmelzen 142—143°. In meisten üblichen Solventien leicht löslich.

Versuch um höher acetylirte Base erfolglos. Brachte unerquickliche Substanz.

Dibenzoyl- und Tetrabenzoylderivat, $C_{21}H_{20}(C_7H_5O)_2N_4$ und $C_{21}H_{18}(C_7H_5O)_4N_4$.

Dargestellt aus Ditolylamido-methylen-*o*-phenylendiamin und überschüssigem Benzoësäureanhydrid bei 140 resp. 250°.

Beide Benzoylderivate krystallisiren in nadeligen Bildungen. Dibenzoylkörper schmilzt 184—185°, Tetrabenzoylkörper 273—274°. Letzterer durchweg viel weniger löslich als Dibenzoylverbindung.

Tetranitrosoderivat, $C_{21}H_{18}(NO)_4N_4$.

Bereitet wie entsprechendes Derivat des diphenylamidirten Methylenphenylendiamins. Ganz ähnliche Eigenschaften. Schmelzpunkt ca. 130°, doch schon vorher Zersetzung ersichtlich.

Durch die Erlangung namentlich von Tetranitrosoderivaten des Diphenylamido- und Di-*p*-tolylamido-methylen-*o*-phenylendiamins dürfte die für diese Basen[1]), im Sinne der Namenbildung, vorausgesetzte Constitution (wenigstens soweit zur Stunde ersichtlich) genügend bewiesen sein.

Carbodiphenylimid und das Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin, gleiche Moleküle, bilden bei 200° eine neue Base, welche provisorisch:

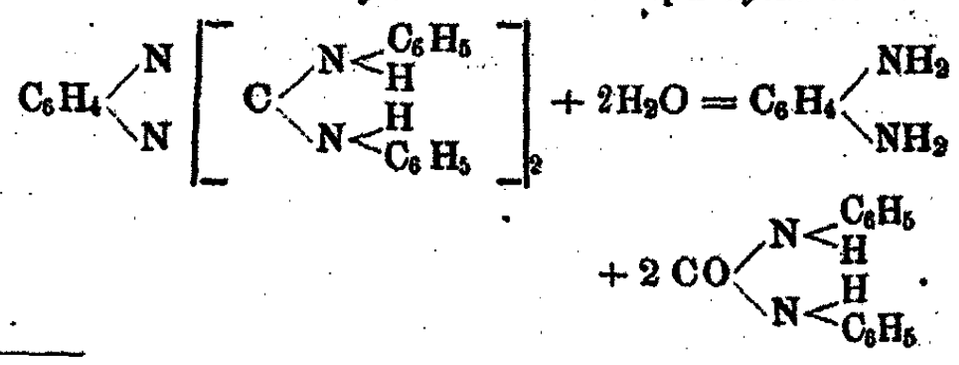
Tetra-phenylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin,

$$[C_6H_4(NH_2)_2 + 2C(NC_6H_5)_2] = C_{32}H_{28}N_6,$$

heissen möge.

Krystallisirt in farblosen Prismen. Schmelzpunkt 138—139°. Ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol. Destillirt nicht unzersetzt. Hierbei hauptsächlich gebildet: Anilin und Di-phenylamido-methylen-*o*-phenylendiamin.

Letzterer Körper widersteht 20proc. Salzsäure selbst bei 250°; die secundär erhaltene Base wird überraschender Weise schon bei 150° total zersetzt in Phenylendiamin und Diphenylharnstoff:



---

[1]) Im Anschluss an die von D. Widmann befürwortete Nomenclatur (Journ. für prakt. Chemie 38, 185) könnten obige Körper — offenbar Derivate eines dihydrirten Phenmiazols — etwa auch »μ-Di-phenylamido-phenmiazolin« und »μ-Di-*p*-tolylamido-phenmiazolin« geheissen werden.

Das Hexamin bildet gut charakterisirte Salze. Analysirt: Chlorhydrat, Platindoppelsalz und Sulfat: $2\,C_{32}H_{28}N_6\,.\,3\,HCl$; $4\,C_{32}H_{28}N_6\,.\,3\,H_2PtCl_6$; $C_{32}H_{28}N_6\,.\,2\,H_2SO_4$.

Vier Wasserstoffatome der tetraphenylirten Base lassen sich, nach bekannten Methoden, durch Alkohol- oder Säureradicale ersetzen. Methyl-, Acetyl- und Benzoylverbindungen dargestellt, jene auf dem Wasserbad, diese bei 120 bis 150°.

Tetramethylverbindung, $C_{32}H_{24}(CH_3)_4N_6$. — Basische Substanz. Bildet prismatische Nadeln. Schmelzpunkt 181—182°. In meisten Solventien reichlich löslich.

Tetracetylderivat, $C_{32}H_{24}(C_2H_3O)_4N_6$. — Krystallisirt in farblosen Prismen. Schmelzpunkt 125—126°. Im Ganzen leicht löslich.

Tetrabenzoylderivat, $C_{32}H_{24}(C_7H_5O)_4N_6$. — Kleine dicke, farblose Prismen. Schmelzen schon bei 181—182°. Reichlich löslicher Körper.

Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin,

$$[C_6H_4(NH_2)_2 + 2\,C(NC_7H_7)_2] = C_{36}H_{36}N_6.$$

Bereitet aus Di-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamin und *Carbodi-p-tolylimid*.

Krystallisirt in hübschen weissen Nadeln. Schmilzt bei 115—116°. Löslichkeitsverhältnisse gleichen denen des Tetra-phenylamidodimethylen-phenylendiamins.

Wird durch Salzsäure beim Erhitzen analog dieser Base zersetzt, bezw. in *o*-Phenylendiamin und Di-*p*-tolylharnstoff.

Bildet Salze, auch Substitutionsderivate, welche mit Abkömmlingen des tetraphenylirten Hexamins in Zusammensetzungsverhältnissen übereinstimmen und ähnliche Eigenschaften besitzen.

Dargestellt: $2\,C_{36}H_{36}N_6\,.\,3\,HCl$; $4\,C_{36}H_{36}N_6\,.\,3\,H_2PtCl_6$; $C_{36}H_{36}N_6\,.\,2\,H_2SO_4$.

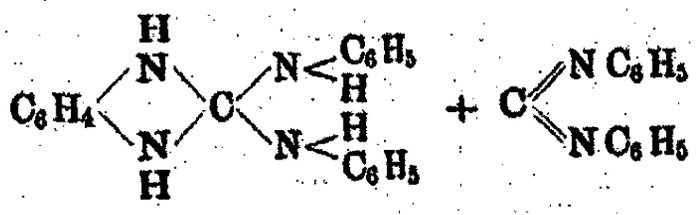
Tetracetylderivat, $C_{36}H_{32}(C_2H_3O)_4N_4$. — Kleine weisse, körnige Krystalle. Schmelzpunkt 114—115°.

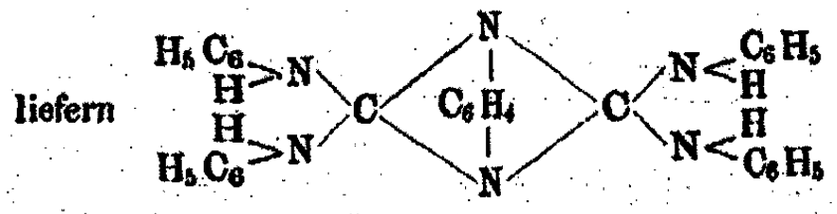
Tetrabenzoylderivat, $C_{36}H_{32}(C_7H_5O)_4N_4$. — Nadelige weisse Krystallbüschel. Schmelzpunkt 145—146°.

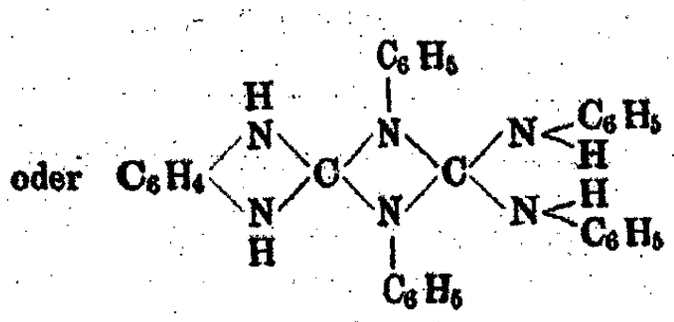
Nitrosoderivate des Tetra-phenylamido- und auch Tetra-tolylamidodi-methylen-phenylendiamins nicht erhalten. Völlig unerwarteter Weise wirkte salpetrige Säure auf diese Basen nicht ein.

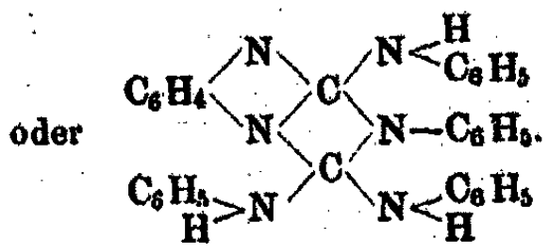
Mitgetheilte Resultate gewähren noch keinen genügenden Aufschluss über die nähere Constitution des sogenannten Tetra-phenylamido- bezw. Tetra-*p*-tolylamidodi-methylen-*o*-phenylendiamins.

Hält man übrigens fest, dass die Hexamine durch die directe Addition aromatischer Carbodiimide an Tetramine bekannter Constitution entstehen, so kommen für jeden obigen Körper drei verschiedene Structurformeln in Betracht, derart z. B. für das tetraphenylirte Hexamin im Sinne folgender Ausdrücke:









Weiteres Studium[1]) führt hoffentlich dazu, die richtigen Formeln ermitteln zu können.

Da mir meine Zeit die Ausführung dieser Untersuchung nicht gestattet, so wird sie von anderer Seite vorgenommen werden.

Universität Zürich.

Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

[1]) Muthmasslich wird sich das diphenylamidirte Methylen-*o*-phenylendiamin auch mit dem Carbodi-*p*-tolylimid, die jenem Diamin entsprechende di-*p*-tolylamidirte Base mit dem Carbodiphenylimid verbinden lassen. Sind die so dargestellten gemischten Hexamine nur ein und derselbe Körper, so würde — von immerhin möglichen Umlagerungen abgesehen — nach Analogieschluss, Formel I bewiesen sein, andernfalls aber wäre sie sicher ausgeschlossen und hätte man sodann noch zu entscheiden zwischen der II. und III. Formel. V. M.

570. Otto Brunn: Beiträge zur Kenntniss des Arsen- und Antimonwasserstoffgases.

(Eingegangen am 9. December.)

Nachstehende Versuche wurden vor längerer Zeit in Anschluss an meine Arbeit »Ueber die Einwirkung von Jod auf Arsen- und Antimonwasserstoffgas[1])« angestellt und mögen in dem Folgenden beschrieben werden.

Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Schwefelwasserstoff.

Da in der chemischen Literatur nur spärliche Angaben[2]) über das wechselseitige Verhalten von Arsenwasserstoff zu Schwefelwasserstoff vorhanden sind, wurden mehrere Versuche in dieser Richtung angestellt.

Einwirkung in wässeriger Lösung.

Schwefelwasserstoff und Arsenwasserstoff, entwickelt aus einer Arsenzinklegirung und verdünnter Schwefelsäure, wurden in einen mit ausgekochtem, luftfreiem Wasser gefüllten Kolben während der Dauer von circa einer Stunde geleitet. Die Flüssigkeit blieb hierbei vollkommen klar und liess nichts ausfallen; erst nach halbtägigem Stehen begann eine sich allmählich steigernde Schwefelarsenabscheidung, die nach einigen Tagen vollendet war. Die Vereinigung der beiden Gase kommt nicht direct zu Stande, sondern wird durch den vom Wasser allmählich absorbirten Sauerstoff bewirkt. Dies geht klar aus dem folgenden Versuche hervor.

Einwirkung im Gaszustande.

Gleiche Volumina Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff, beide Gase in reinem, luftfreiem Zustande, wurden über Quecksilber in langen, weiten Glasröhren (Eudiometer) aufgefangen, unter Quecksilber verkorkt und dann nacheinander die Einwirkung der Gase im Dunklen, im diffusen Tageslicht und im directen Sonnenlicht beobachtet. Trotz wochenlanger Einwirkung im Dunklen und diffusem Licht fand keine Spur von Schwefelarsenbildung statt, selbst directes Sonnenlicht be-

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2546.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 159, 127. Myers fand dass beim Siedepunkt des Quecksilbers AsH_3 und H_2S sich zu Schwefelarsen umsetzen. Niedere Temperaturen liess derselbe nicht auf das Gasgemisch einwirken.

wirkte keine Vereinigung der Gase. Hieraus geht hervor, dass Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nebeneinander beständig sind.

Nunmehr wurde eines der mit dem Gasgemisch gefüllten Rohre einen Augenblick geöffnet, um Luft zutreten zu lassen, und wiederum geschlossen. Fast momentan machte sich jetzt eine Ausscheidung von gelbem Schwefelarsen bemerkbar, die bald die Wände des Rohrs mit einer Schicht bekleidete.

Diese Zersetzung findet nicht allein am Licht, sondern auch bei Abschluss desselben statt.

Dieser Versuch beweist zur Evidenz, dass es der Sauerstoff der Luft ist, welcher die Vereinigung der Gase wahrscheinlich dadurch herbeiführt, dass er den Arsenwasserstoff zunächst oxydirt.

Das zuletzt Gesagte direct zu beweisen, wurde in folgender Weise verfahren: Arsenwasserstoffgas wurde einmal in einem Kolben über ausgekochtem, also luftfreiem Wasser, ein andermal mit dem gleichen Volum Luft gemengt, über gewöhnlichem Wasser aufgefangen. Beide Gefässe, unter Wasser verkorkt, wurden zur Beobachtung zurückgestellt. In dem Kolben, in welchem nur Arsenwasserstoff sich befand, trübte sich das Wasser selbst nach langem Stehen im Licht nicht; dagegen schied sich in dem Kolben, welcher zu gleichen Theilen mit Arsenwasserstoff und Luft gefüllt war, bald ein braunschwarzer pulveriger Niederschlag ab. Diese Abscheidung fand selbst bei vollständigem Abschluss des Lichts statt.

Schon früher ist diese Beobachtung gemacht, und wurde der resultirende Körper von Wiederhold als eine Verbindung von Arsen und Wasserstoff aufgefasst. Janowsky hat jedoch gezeigt, dass der Niederschlag der Hauptsache nach aus Arsen besteht.

Nach meinen Erfahrungen ist der ausfallende Körper je nach der Menge des einwirkenden Sauerstoffs von verschiedener Zusammensetzung. Bei Anwendung von viel Luft ist derselbe von schwarzer Farbe und pulverförmig und besteht aus fast reinem Arsen; wirkt dagegen nur wenig Luft ein, so resultirt ein flockiger brauner Niederschlag, der wohl als eine Verbindung von Arsen mit Wasserstoff aufzufassen ist.

Hieraus geht hervor, dass der gasförmige Arsenwasserstoff je nach der Menge des disponiblen Sauerstoffs entweder zu festem Arsenwasserstoff oder weiter zu Arsen oxydirt wird.

Die oben geschilderte Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Schwefelwasserstoff zerfällt also in 2 Phasen: in der ersten wird der Arsenwasserstoff oxydirt, in der zweiten wirkt der Schwefelwasserstoff auf das Oxydationsproduct unter Bildung von Schwefelarsen ein.

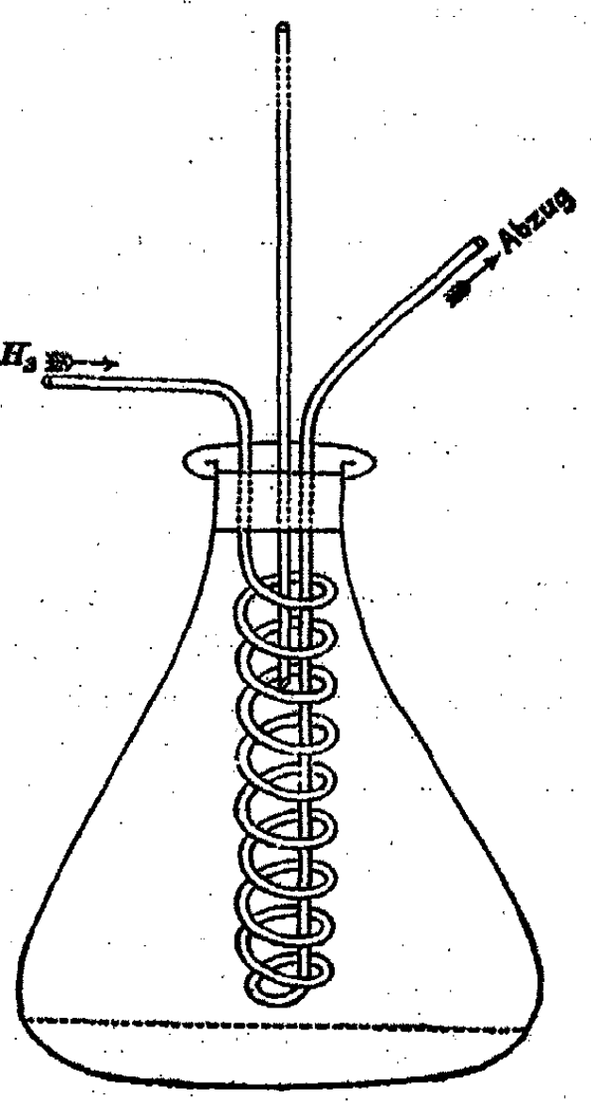
Einwirkung bei höheren Temperaturen.

Da bei gewöhnlicher Temperatur die beiden Gase nicht auf einander einwirken, ging ich dazu über, das Verhalten bei höheren Temperaturen zu studiren.

Luftfreier Arsenwasserstoff und Schwefelwasserstoff wurden zu dem Zweck durch ein spiralförmig gebogenes Glasrohr geleitet, welches im Schwefelsäurebade erhitzt wurde. Bei allmählicher Steigerung der Temperatur wurde bei ca. 230° die Bildung von Schwefelarsen beobachtet, die allerdings bei dieser Temperatur nur sehr langsam stattfindet. Bei Anwendung niederer Wärmegrade erfolgt dieselbe nicht.

Diese Umsetzung lässt eine zweifache Deutung zu: entweder wirken die Gase bei 230° auf einander ein, oder aber eines der Gase zersetzt sich für sich bei dieser Temperatur, und die Bildung von Schwefelarsen ist dann nur ein secundärer Process (cf. oben). Da bekanntlich die Zersetzungstemperatur des Schwefelwasserstoffgases bei 400° liegt, so konnte dies hierbei nicht in Frage kommen.

Um die untere Temperaturgrenze der Dissociation des Arsenwasserstoffs festzustellen, wurde derselbe durch ein ebenso geformtes Rohr, wie oben benutzt, unter Erhitzen auf 230° geleitet. Es zeigte sich hierbei, dass derselbe bei dieser Temperatur in metallisches Arsen und Wasserstoff zerlegt wird.



Die Einwirkung von Arsenwasserstoff auf Schwefelwasserstoff geschieht also auch hier in zwei Phasen, nur ist es hier die höhere Temperatur, welche den Arsenwasserstoff zersetzt, während es oben der Sauerstoff war, welcher den Arsenwasserstoff oxydirte.

Zur genauen Feststellung der unteren Temperaturgrenze der Dissociation des Arsenwasserstoffs benutzte ich für die folgenden Versuche die Dämpfe von constant siedenden Flüssigkeiten. Die vorstehende Figur veranschaulicht den benutzten Apparat.

Angewandte Heizflüssigkeit	Siedepunkt am Rückfluss-rohr	Dauer des Versuchs	Resultat
Metaxylidin	216°	3 Stunden	Keine Ausscheidung
Acetamid	222°	2 Std. 40 Min.	do.
Aromatische Kohlenwasserstoffe	225—226°	3 Std. 15 Min.	do.
do.	232—233°	1 Stunde	Ausscheidung

Die Temperatur der Dissociation des Arsenwasserstoffs liegt demnach bei 230°. Bei den Versuchen wurde abwechselnd mit concentrirtem und (mit Wasserstoff) verdünntem Gas operirt, wobei sich zeigte, dass für beide die Temperatur die nämliche ist.

Das Arsen, welches bei diesen Versuchen abgeschieden wurde, setzte sich stets an kältere Theile des Glases an, da es ebenfalls, wie durch besondere Versuche bewiesen wurde, bei einer Temperatur von 230° sublimirbar ist.

Einwirkung von Antimonwasserstoff auf Schwefelwasserstoff.

Bei der grossen Analogie im Verhalten von Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff war es von Interesse, die Reaction des ersteren mit Schwefelwasserstoff zu untersuchen, umsomehr als auch hierüber in der chem. Litteratur wenig verzeichnet ist.

Einwirkung im Gaszustande.

Um ein an Antimonwasserstoff reiches Gas zu erhalten, bediente ich mich der von Poleck und Thümmel [1]) angegebenen Methode, die auf der Zersetzung einer Legirung von 400 Theilen 2 procentigen Natriumamalgams und 8 Theilen frisch reducirten und getrockneten Antimons mit Wasser im Kohlensäurestrom beruht.

Als Auffangegefässe dienten ähnliche Rohre wie beim Arsenwasserstoff verwandt wurden. Wasser war als Sperrflüssigkeit ausgeschlossen, jedoch auch Quecksilber konnte nicht verwendet werden, da der Antimonwasserstoff dadurch zersetzt wird. Eine geeignete Sperrflüssigkeit bietet das Petroleum dar, welches, zur Befreiung von Säure und Luft, kurz vor dem Gebrauch destillirt wurde. Die Röhren wurden nun im Dunkelzimmer mit $^1/_3$ Vol. luftfreiem Schwefelwasserstoff und $^2/_3$ Vol. Antimonwasserstoff angefüllt. Die Bildung

[1]) Diese Berichte XVI, 2445.

von Schwefelantimon erfolgt alsbald auch im Dunklen, schneller im Licht. Vermöge seiner Schwere lagert sich das Schwefelantimon auf dem das Rohr schliessenden Kork ab.

Bei dieser Versuchsreihe hatte ich vielfach Gelegenheit, die leichte Zersetzbarkeit des Antimonwasserstoffs zu beobachten. Kalilauge, Schwefelsäure etc. zerlegen, selbst in sehr verdünntem Zustande, das Gas unter Ausscheidung von Antimon.

Verhalten des Antimonwasserstoffs in der Hitze.

Zur Bestimmung der Dissociationstemperatur des Antimonwasserstoffs wurde derselbe Apparat wie beim Arsenwasserstoff verwandt und das Gas je nach der gewünschten Concentration aus Antimonzink oder aus Antimonnatriumamalgam entwickelt. Nachdem durch einen Vorversuch, im Schwefelsäurebade, die ungefähre Temperatur der Dissociation des Gases bestimmt und bei circa 150—160° gefunden war, ging ich dazu über, wie beim Arsenwasserstoff, die Dämpfe constant siedender Flüssigkeiten als Heizmittel zu verwenden.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

Angewandte Heizflüssigkeit	Siedepunkt am Rückfluss-rohr	Dauer des Versuchs	Resultat Ausscheidung
Nonan	149°	3 Stunden	keine
Theercumol	160°	20 Minuten	starke
Monobrombenzol . . .	154°	1 Stunde	deutliche

Vergleicht man diese Resultate, so geht daraus hervor, dass die Dissociation des Antimonwasserstoffgases bei circa 150° beginnt.

Es sei noch erwähnt, dass bei diesen Versuchen besonders darauf geachtet werden musste, dass die im Dampf befindlichen Röhrentheile innen ganz rein waren; wenn nur Spuren von Auswitterungen, die stets alkalihaltig sind, vorhanden sind, erfolgt die Zersetzung des Gases bei weit geringerer Temperatur. Diese Dissociation ist dann jedoch nicht auf die Temperatur, sondern auf die Wirkung des Alkali auf Antimonwasserstoff zurückzuführen.

Erkennung von Spuren von Antimonwasserstoff neben Arsenwasserstoff.

Wie oben gezeigt, beginnt die Dissociation des Arsenwasserstoffs bei 230°, die des Antimonwasserstoffs bei 150°. Da es nach den bisherigen Methoden nicht leicht ist, neben Arsen-Spuren von Antimonwasserstoff in Gasgemengen, z. B. mit Wasserstoff, zu er-

kennen, versuchte ich auf die oben erwähnten Thatsachen eine Erkennung der beiden Gase neben einander zu gründen. Zum Versuche wurde derselbe Apparat wie oben benutzt und maass die im Dampf befindliche Strecke des Rohres bei den verschiedenen Versuchen 0.8—1 m. Zur Heizflüssigkeit diente ein aus Petroleum gewonnenes, bei 208—210° am Rückflussrohr siedendes Oel. Es wurde nun nach Verdrängung der Luft ein Gemenge von Arsen-, Antimonwasserstoff und Wasserstoff durch das Rohr geleitet, welches sich bald auf der Innenseite mit einem dichten Metallspiegel überzog. Nach dem Erkalten wurde die äusserlich gereinigte Röhre zu Pulver zerstossen und mit reinem Zink und Schwefelsäure in einen Kolben gebracht und das entweichende Gas in eine Lösung von Silbernitrat geleitet. Bekanntlich fällt Antimonwasserstoff das Silber als Antimonsilber, während Arsenwasserstoff zu arseniger Säure oxydirt wird. Die vom Antimonsilber abfiltrirte Lösung wurde nun durch Salzsäure vom Silber befreit, mit Salpetersäure zur Trockne verdampft, und der Rückstand im Marsch'schen Apparat auf Arsen geprüft.

Trotz stundenlangem Erhitzen erhielt ich im Berzelius'schen Rohr keine Spur eines Arsenspiegels, wodurch der Beweis erbracht ist, dass dem durch die Hitze ausgeschiedenen Antimon keine Spur Arsen beigemengt war.

Eine quantitative Bestimmung des Antimons lässt sich auf diese Weise nicht herbeiführen, wenn man nicht Röhren von sehr grosser Länge verwenden will. Dagegen lehrt der Versuch, dass es nach dieser Methode sehr leicht ist, neben viel Arsenwasserstoff Spuren von Antimonwasserstoff mit Sicherheit zu erkennen.

Prag, Chem. Laboratorium der K. K. deutschen Universität.

571. W. Mellinghoff: Ueber *p*-Cyanbenzylchlorid und einige seiner Abkömmlinge [1]).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCLXXVI.]

(Eingegangen am 9. December.)

Durch Chloriren des *o*-Tolunitrils ist von S. Gabriel und W. Otto [2]) *o*-Cyanbenzylchlorid bereitet worden. Ich habe, von Hrn. Prof. Gabriel veranlasst, die Darstellung und Untersuchung der ent-

[1]) Auszug aus des Verfassers Inaug.-Dissertation, Berlin 1889.

[2]) Diese Berichte XX, 2222. Weitere Untersuchungen über die Chlorsubstitutionsproducte des *o*-Cyantoluols und ihr Verhalten sind ausgeführt

sprechenden *p*-Verbindung ausgeführt und theile im Folgenden die Ergebnisse der Arbeit mit.

p-Cyanbenzylchlorid, $CN.C_6H_4.CH_2.Cl$.

Leitet man in nahezu siedendes *p*-Cyantoluol Chlor ein, bis das Gewicht der Flüssigkeit sich um 30 pCt. vermehrt hat, so ist reichlich *p*-Cyanbenzylchlorid entstanden:

$$CN.C_6H_4.CH_3 + Cl_2 = CN.C_6H_4.CH_2Cl + HCl.$$

Das Reactionsproduct wurde, noch warm, auf einen unten mit einem Korke verschlossenen Trichter gebracht, in den ein Platinconus eingelegt worden war. Nach vollständigem Erkalten wurde der Kork weggenommen; die flüssigen Antheile konnten dann mittelst der Strahlpumpe von der Krystallmasse getrennt werden. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man das *p*-Cyanbenzylchlorid rein.

Die Verbindung schmilzt bei 79.5°, siedet unter 756 mm Druck bei 263° (uncorr.). Heisses Wasser löst wenig davon auf, in Alkohol, in Aether, in Chloroform und in Benzol ist sie leichter löslich.

Hr. Dr. Fock hatte die Güte, aus Alkohol erhaltene Krystalle des *p*-Cyanbenzylchlorides zu messen.

»Rhombisch:

$$a:b:c = 0.7495:1:0.4314.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \infty\breve{P}\infty\,(010),\ m = \infty P\,(110),\ q = \breve{P}\infty\,(011),\ r = \bar{P}\infty\,(101).$$

Farblose Prismen von 2—3 mm Durchmesser, an denen das Brachypinakoïd meist nur untergeordnet auftritt. Brachy- und Makrodoma sind in der Regel von gleicher Grösse.

	Beobachtet	Berechnet
m : m = 110 : 110 =	73° 42′	— —
q : q = 011 : 011 =	46° 40′	— —
r : r = 101 : 101 =	59° 55′	59° 50′
r : m = 101 : 110 =	66° 34′	66° 29′
q : m = 011 : 110 =	76° 34′	76° 16′

Spaltbarkeit deutlich nach der Basis.

Durch die Prismenflächen und das Brachypinakoïd gesehen, waren optische Axen nicht zu erkennen.«

---

worden von Gabriel, diese Berichte XX, 2231 ff., Gabriel und Weise, ebend. 3197, Gabriel und Hausmann, ebend. XXII, 2017 und 2019.

	Gefunden	Ber. für C_8ClH_6N
C	63.21	63.37 pCt.
H	3.97	3.96 »
Cl	23.10	23.43 »
N	9.24	9.24 »

p-Cyanbenzylcyanid, $CN.C_6H_4.CH_2.CN$.

Durch Erwärmen von *o*-Cyanbenzylchlorid mit Cyankalium haben Gabriel und Otto[1]) *o*-Cyanbenzylcyanid dargestellt. Nach Maassgabe dieser Vorschrift wurde aus dem soeben beschriebenen Chloride das *p*-Cyanbenzylcyanid bereitet.

$$CN.C_6H_4.CH_2.Cl + KCN = CN.C_6H_4.CH_2.CN + KCl.$$

Die durch Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser in sehr langen Nadeln erhaltene Verbindung reinigt man durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Das *p*-Cyanbenzylcyanid ist in heissem Wasser etwas löslich, leichter in Alkohol, in Aether, in Chloroform und in Benzol. Es schmilzt bei 100° und siedet oberhalb 360°.

	Gefunden			Ber. für $C_9H_6N_2$
	I.	II.	III.	
C	75.63	75.80	—	76.05 pCt.
H	4.23	4.27	—	4.23 »
N	—	—	19.43	19.72 »

Das *p*-Cyanbenzylcyanid ist das Dinitril der Homoterephtalsäure und lässt sich, wie zu erwarten war, in letztere überführen; als Zwischenproducte bei diesem Uebergang des Dinitrils (I) in die Dicarbonsäure (IX) sind die nachstehenden unter II—VIII aufgeführten Körper denkbar:

I. $CN.C_6H_4.CH_2.CN$.
II. $CN.C_6H_4.CH_2.CONH_2$.
III. $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CN$.
IV. $CN.C_6H_4.CH_2.CO_2H$.
V. $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CN$.
VI. $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CONH_2$.
VII. $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CO_2H$.
VIII. $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CONH_2$.
IX. $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CO_2H$.

Es gelang, sie alle darzustellen, wie die folgende Beschreibung lehrt.

---

[1]) Diese Berichte XX, 2224.

p-Cyanphenylacetamid, $CN.C_6H_4.CH_2.CONH_2$.

Das durch Krystallisation aus Alkohol erhaltene und vollkommen trockne *p*-Cyanbenzylcyanid wurde im Porzellanmörser in sehr feines Pulver verwandelt, mit der 15fachen Gewichtsmenge 38 pCt. Salzsäure angerieben, in eine Kochflasche gegeben und die Flüssigkeit so schnell wie möglich bis zum Aufwallen erhitzt. Das in der Flüssigkeit zu Anfang des Erhitzens gleichmässig suspendirte Pulver stieg bei zunehmender Wärme an die Oberfläche und wurde durch Schwenken des Kolbens von Zeit zu Zeit wieder vertheilt. Die Temperatur war bis 70° gestiegen und die Flüssigkeit nahezu klar geworden, wenn die Salzsäure aufwallte.

Das Reactionsproduct wurde auf etwa 40° abgekühlt und durch Asbest in die anderthalbfache Gewichtsmenge Ammoniakflüssigkeit (spec. Gewicht 0.96) hineinfiltrirt, die zuvor mit Wasser auf das doppelte Volumen verdünnt worden war. Beim Erkalten schieden sich aus der schwach ammoniakalisch gemachten Flüssigkeit Krystalle aus, welche aus verdünntem Alkohol mehrmals krystallisirt wurden.

Der erhaltene Körper schmilzt bei 196.5° (uncorr.). Er löst sich leicht in Alkohol, auch reichlich in heissem Wasser. In Aether und in Chloroform ist er ebenfalls löslich.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2O$
C	67.79	67.50 pCt.
H	5.38	5.00 »
N	17.35	17.50 »

Es war demnach eine der beiden Cyangruppen in das Carbaminsäureradical übergegangen, doch blieb unentschieden, ob diese Verseifung des *p*-Benzylencyanides am Kerne oder in der Seitenkette stattgefunden hatte.

Die Constitution der erhaltenen Verbindung war mit Sicherheit durch den folgenden Versuch zu entscheiden, für welchen ausführlichere Angaben weiter unten sich finden:

Das oben beschriebene *p*-Cyanbenzylchlorid wurde in das Amid, $CONH_2.C_6H_4.CH_2Cl$, und dieses mittelst Cyankalium in ω-Cyanparatoluylsäureamid, $CONH_2.C_6H_4.CH_2CN$, übergeführt.

Da diese Verbindung mit der eben beschriebenen vom Schmelzpunkt 196.5° nicht identisch ist, so kann letztere nur das isomere *p*-Cyanphenylacetamid sein.

Neben dem *p*-Cyanphenylacetamid entsteht *p*-Cyanphenylessigsäure; sie wird durch Behandlung mit verdünnter Ammoniakflüssigkeit aus dem Reactionsproducte entfernt. Ausserdem wird noch ein anderer Körper erhalten, welcher jedoch der oben aufgeführten Reihe der 9 möglichen Verseifungsproducte desselben Nitriles nicht angehört. Er soll am Schlusse beschrieben werden.

Das dem *p*-Cyanphenylacetamid isomere ω-Cyanparatoluylsäureamid sollte, wie eben erwähnt, aus ω-Chlorparatoluylsäureamid dargestellt werden; man verfährt folgendermaassen.

ω-Chlor-*p*-Toluylsäureamid, $CONH_2 . C_6H_4 . CH_2 . Cl$.

ω-Chlororthotoluylsäurenitril hat Gabriel [1]) durch halbstündiges Erwärmen von 1 g mit 4 ccm Schwefelsäure auf 80 bis 90° in das Amid übergeführt.

Die Paraverbindung kann auf dieselbe Weise dargestellt werden. Sie bildet sich auch, wenn man die Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur einwirken lässt.

p-Cyanbenzylchlorid wurde in der achtfachen Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure gelöst. Nachdem die Flüssigkeit 12 Stunden, oder länger, vor Licht geschützt sich selbst überlassen worden war, wurde sie in ihr achtfaches Volum Wasser gegossen, die Säure durch Ammoniak fast gesättigt, und die ausgeschiedene weisse krystallinische Fällung aus Alkohol umkrystallisirt; sie besteht aus ω-Chlorparatoluylsäureamid, welches bei 173° (uncorr.) schmilzt und in heissem Wasser, Aether, Chloroform, Benzol, sowie in 5 Th. siedendem Alkohol löslich ist und in dünnen schillernden Blättchen anschiesst.

	Gefunden	Ber. für C_8H_8ClNO
C	56.98	56.63 pCt.
H	5.05	4.72 »
Cl	21.10	20.94 »

ω-Cyan-*p*-Toluylsäureamid, $CONH_2 . C_6H_4 . CH_2 . CN$.

ω-Cyanparatoluylsäureamid wurde aus ω-Chlorparatoluylsäureamid gemäss der von Gabriel [1]) für die Darstellung von ω-Cyanbenzylcyanid gegebenen Vorschrift bereitet. Auf 30.0 g Chlorparatoluylsäureamid wurden 12.0 g Cyankalium verwendet:

$$CONH_2 . C_6H_4 . CH_2 . Cl + KCN = CONH_2 . C_6H_4 . CH_2 . CN + KCl.$$

Das erhaltene Präparat liefert bei der Krystallisation aus Alkohol farblose Blättchen, welche denen des Chlorproductes sehr ähnlich sind. Sie lösen sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und schmelzen bei 182° (uncorr.).

	Gefunden			Berechnet
	I.	II.	III.	für C_9H_9NO
C	67.32	—	—	67.50 pCt.
H	5.46	—	—	5.00 »
N	—	17.12	17.19	17.50 »

[1]) Diese Berichte XX, 2234.

Durch seinen Schmelzpunkt ist ω-Cyanparatoluylsäureamid von dem aus *p*-Cyanbenzylcyanid durch Kochen mit Salzsäure erhaltenen isomeren Körper leicht zu unterscheiden. Die Löslichkeit in Lösungsmitteln ist für beide Körper dieselbe. Dagegen ist die Verschiedenheit der unter denselben Bedingungen aus Alkohol krystallisirten Verbindungen unmittelbar wahrzunehmen: die Krystalle des ω-Cyanparatoluylsäureamids erscheinen als sehr zarte Blättchen, die isomere Verbindung bildet derbere Krystalle.

p-Cyanphenylessigsäure, $CN.C_6H_4.CH_2.CO_2H$.

Aus *p*-Cyanbenzylcyanid wird eine Säure erhalten, wenn man dasselbe mit rauchender Salzsäure, wie bei der Darstellung des Amides, erhitzt, und ununterbrochen kocht, bis die Temperatur auf 105° gestiegen ist. Wird der grössere Theil der Salzsäure durch Ammoniakflüssigkeit gesättigt, so scheiden sich aus der filtrirten Lösung prismatische Krystalle aus. Zur Reinigung wird das Product in Ammoniakflüssigkeit gelöst, das Filtrat mit Salzsäure angesäuert und der entstehende Niederschlag mehrfach aus Alkohol umkrystallisirt.

In Alkohol löst sich die Säure leicht, reichlich in heissem Wasser, auch in Aether und in Chloroform. Sie schmilzt bei 152° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_7NO_2$
C	66.70	67.08 pCt.
H	4.27	4.35 »
N	8.34	8.70 »

Die Säure liefert ein smaragdgrünes, in heissem Wasser lösliches Kupfersalz, wenn man die neutrale Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung versetzt.

Fügt man der Lösung des Ammoniumsalzes Silbernitrat hinzu, so entsteht ein feinkrystallinisches, in heissem Wasser lösliches Silbersalz, $C_9H_6NO_2Ag$:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6NO_2Ag$
Ag	40.62	40.30 pCt.

Da das durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure aus *p*-Cyanbenzylcyanid erhaltene Amid als *p*-Cyanphenylacetamid erkannt worden (*s. oben*), erschien es wahrscheinlich, dass die bei längerem Erhitzen mit Salzsäure erhaltene saure Verbindung von der Formel $C_9H_7NO_2$ die dem Amide entsprechende Säure, also *p*-Cyanphenylessigsäure wäre.

Mit der *p*-Cyanphenylessigsäure ist nun eine andere Säure, die ω-Cyanparatoluylsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CN$, isomer, deren Entstehung aus dem *p*-Benzylencyanide die Verseifung der Cyangruppe am Phenylkern zur Voraussetzung haben würde. Die Darstellung dieser Verbindung auf einem Wege, welcher über die Structur derselben keinen Zweifel lässt, erschien für die Sicherstellung der Constitution

der soeben beschriebenen Säure vom Schmelzpunkt 152° wünschenswerth. Diese ω-Cyan-*p*-toluylsäure wurde aus Cyankalium und der nachstehend beschriebenen ω-Chlorparatoluylsäure, letztere aus ihrem Amide dargestellt.

ω-Chlor-*p*-toluylsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.Cl$.

Das Amid der ω-Chlorparatoluylsäure wurde mit der 25fachen Gewichtsmenge offizineller Salzsäure 5/4 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Die nach Abstumpfung eines Theiles der Säure in der erkalteten Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle löste man mit nicht überschüssiger verdünnter Ammoniakflüssigkeit. Die Lösung des Ammoniumsalzes wurde filtrirt, die Säure durch Salzsäure gefällt und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt.

Die ω-Chlorparatoluylsäure schmilzt bei 199° (uncorr.). Sie ist leicht löslich in heissem Alkohol, reichlich in heissem Wasser und in Aether. Aus Alkohol krystallisirt die Säure in seidenglänzenden, mikroskopischen Nädelchen, aus Wasser in zarten, gitterartig verbundenen Säulen.

	Gefunden	Ber. für $C_8ClH_7O_2$
C	56.09	56.30 pCt.
H	4.02	4.10 »
Cl	20.74	20.82 »

Versetzt man die Lösung des Ammoniumsalzes mit Kupfersulfatlösung, so erhält man einen hellbraunen, in Wasser schwerlöslichen Niederschlag. Das Silbersalz löst sich in heissem Wasser, zersetzt sich jedoch zum Theil unter Abscheidung von Chlorsilber.

ω-Cyan-*p*-toluylsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CN$.

30.0 g ω-Chlorparatoluylsäure wurden mit Kalilauge unter Vermeidung eines Ueberschusses gesättigt und die concentrirte wässerige Lösung mit Alkohol und 12.0 g Cyankalium nach Maassgabe der von Gabriel für die Darstellung von *o*-Cyanbenzylcyanid gegebenen Vorschrift erwärmt.

Nach Verjagung des grösseren Theiles des Alkohols auf dem Dampfbade entstand in der zuvor ein wenig mit Wasser verdünnten Lösung auf Zusatz von Salzsäure ein krystallinischer Niederschlag. Derselbe wurde durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt. Die erhaltene Verbindung erwies sich chlorfrei. Sie schmilzt bei 201° (uncorr.), ist in Alkohol und Aether leicht löslich, auch löst sie sich in heissem, wenig in kaltem Wasser.

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_7NO_2$
	I.	II.	III.	
C	66.94	67.12	—	67.08 pCt.
H	4.46	4.97	—	4.35 »
N	—	—	8.57	8.70 »

Das aus dem Ammoniumsalze durch Fällen mit Kupfersulfat zu erhaltende Kupfersalz ist ein hellblauer, in heissem Wasser schwer löslicher Niederschlag. Das Silbersalz ist in heissem Wasser löslich und krystallisirt beim Erkalten der Lösung in feinen, farblosen Nadeln:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_6NO_2Ag$
Ag	40.37	40.30 pCt.

Die Verbindung ist nach der Art ihrer Entstehung ω-Cyanparatoluylsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2CN$, und mit der aus *p*-Cyanbenzylcyanid erhaltenen Säure derselben Zusammensetzung nicht identisch; diese ist daher die isomere *p*-Cyanphenylessigsäure, $CN.C_6H_4.CH_2.CO_2H$.

Beide Säuren sind durch die Schmelzpunkte 152° und 201° zu unterscheiden.

Homoterephtalsäureamid, $CONH_2.C_6H_4.CH_2.CONH_2$.

Wird *p*-Cyanbenzylcyanid in derselben Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wie unter dem Abschnitt »ω-Chlorparatoluylsäureamid« für das *p*-Cyanbenzylchlorid angegeben worden ist, und die Schwefelsäure mit Wasser auf etwa das 8fache Volum verdünnt, so scheidet sich in der Winterkälte ein Theil des Reactionsproductes aus und bildet warzenförmig gruppirte, sehr harte kleine Krystalle.

Um die Gesammtmenge des entstandenen Körpers zu erhalten, neutralisirt man die verdünnte Schwefelsäure sogleich mit Ammoniak; man erhält alsdann einen weissen Niederschlag, welcher sich in indifferenten Lösungsmitteln nur sehr wenig, leicht in starker Salzsäure löst. Er schmilzt bei 235° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$
C	60.39	60.67 pCt.
H	5.59	5.62 »
N	15.47	15.73 »

Bei der Zusammensetzung $C_9H_{10}N_2O_2$ kann die in indifferenten Lösungsmitteln fast unlösliche Verbindung nur das Amid der Homoterephtalsäure sein. Diesem Amide sind die Ammoniumsalze der *p*-Cyanphenylessigsäure und der ω-Cyanparatoluylsäure isomer; sie unterscheiden sich jedoch durch ihre Leichtlöslichkeit in Wasser.

Homoterephtalaminsäure, $CO_2H.C_6H_4.CH_2.CONH_2$,

wird aus ω-Cyanparatoluylsäure mittelst concentrirter Schwefelsäure erhalten und durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Die Säure schmilzt bei 261° (uncorr.). Sie ist schwer löslich in heissem Alkohol und unterscheidet sich hierdurch von der folgenden isomeren Säure. Auch Aether und heisses Wasser lösen sie nur wenig.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
C	60.57	60.34 pCt.
H	5.51	5.03 »
N	7.79	7.81 »

Wird eine Lösung des Ammoniumsalzes der Homoterephtalaminsäure in Kupfersulfatlösung eingegossen, so entsteht ein hellblauer, in heissem Wasser unlöslicher Niederschlag.

Die Säure unterscheidet sich durch die Farbe dieses Niederschlages von der im Folgenden beschriebenen isomeren Säure, deren Kupfersalz malachitgrün erscheint.

Löst man die Säure in der äquivalenten Menge Ammoniakflüssigkeit und versetzt die Lösung mit Silbernitratlösung, so erhält man ein aus heissem Wasser krystallisirbares Silbersalz.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8AgNO_3$
Ag	37.26	37.76 pCt.

Homoterephtalisoaminsäure, $CONH_2 . C_6H_4 . CH_2 . CO_2H$.

Wird *p*-Cyanphenylessigsäure in derselben Weise mit concentrirter Schwefelsäure behandelt, wie unter dem Abschnitt »ω-Chlorparatoluylsäureamid« für das *p*-Cyanbenzylchlorid angegeben worden ist, so erhält man beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser einen weissen Niederschlag, welcher aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden kann.

Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Aether und in heissem Wasser, ist mit der vorangehend beschriebenen Säure isomer und möge daher Homoterephtalisoaminsäure genannt werden. Schmelzpunkt 229°.

	Gefunden	Ber. für $C_9H_9NO_3$
C	60.63	60.34 pCt.
H	5.62	5.03 »
N	7.53	7.81 »

Das Silbersalz dieser neuen Säure wird als ein farbloser, kleinkrystallinischer Niederschlag beim Versetzen von Silbernitratlösung mit der Lösung des Ammoniumsalzes erhalten:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8AgNO_3$
Ag	37.33	37.76 pCt.

Homoterephtalsäure, $CO_2 . C_6H_4 . CH_2 . CO_2H$.

Das Endproduct der Verseifung des *p*-Cyanbenzylcyanids ist die Homoterephtalsäure. Der einfachste Weg zu ihrer Darstellung ist 3 bis 4 stündiges Kochen ihres Amids mit etwa 20 Theilen 25 procentiger Salzsäure. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wurde das Reactionsproduct gereinigt.

Die Homoterephtalsäure löst sich in 7 Theilen Alkohol von 30° und in 100 Theilen Wasser von 50°; von Aether und von Benzol wird sie kaum gelöst. Sie schmilzt bei 285—288° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8O_4$
C	60.13	60.00 pCt.
H	4.59	4.44 »

Die Lösung des Ammoniumsalzes giebt mit Kupfersulfatlösung einen spangrünen Niederschlag. Aus Silbernitratlösung und der Lösung des Ammoniumsalzes wurde ein weisser, feinkrystallinischer Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung der Formel $Ag_2C_9H_6O_4$ entsprach:

	Gefunden	Berechnet
C	27.62	27.41 pCt.
H	1.85	1.52 »
Ag	54.68	54.82 »

Bezüglich der älteren Angaben über Homoterephtalsäure sei folgendes angeführt.

Bei der Oxydation von *p*-Normalpropylisopropylbenzol mittelst verdünnter Salpetersäure hat Paternò [1]) im Jahre 1877 neben *p*-Normalpropylbenzoësäure eine Säure $C_9H_8O_4$ erhalten. Ihre Entstehung aus dem genannten Kohlenwasserstoffe hat zu der Annahme geführt, dass ihr die Constitution:

$$CO_2H . C_6H_4 . CH_2 . CO_2H\ (1:4)$$

zukomme.

Dieser bisher als Homoterephtalsäure betrachtete Körper ist der Terephtalsäure sehr ähnlich; ich vermuthe, dass er mit derselben identisch ist, und dass der etwas höher gefundene Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt von der Beimengung einer geringen Menge Propylbenzoësäure herrührt. Eine solche Verunreinigung wäre um so erklärlicher, als die Terephtalsäure wegen ihrer Unlöslichkeit durch Krystallisation nicht gereinigt werden kann und in Folge ihrer Unschmelzbarkeit eines Merkmales für ihre Reinheit, des Schmelzpunktes, entbehrt.

Für die der *p*-Propylbenzoësäure isomere *p*-Isopropylbenzoësäure, die Cuminsäure, ist es ja bereits bekannt, dass sie sich von der Terephtalsäure durch Auskochen derselben mit einem Lösungmittel nicht vollständig trennen lässt.

Hofmann [2]) erhielt für die durch Oxydation mittelst Chromsäuremischung aus Cuminsäure gewonnene Terephtalsäure Analysen-

---

[1]) Gazzetta Chimica Italiana, VII, 361.

[2]) Ann. Chem. Pharm. 97, 197.

werthe, welche ebenfalls zu der Formel $C_9H_8O_4$ und zu der Annahme einer besonderen Säure, der Insolinsäure, führten.

Hofmann's Beobachtung, dass die Säure beim Erhitzen mit Barythydrat Benzol, nicht, wie erwartet, Toluol liefert, gestattet heute den Schluss, dass dieselbe im Wesentlichen Terephtalsäure gewesen ist.

Diese Annahme wird durch die Arbeiten von Warren de la Rue und H. Müller [1]) bestätigt, welche durch Oxydation von Römischkümmelöl Terephtalsäure erhalten haben.

Bei der Oxydation von Xylol hat Beilstein [2]) für die entstandene Terephtalsäure stets einen zu hohen Kohlenstoffgehalt gefunden, und seine Vermuthung, dass eine Beimischung von Toluylsäure die Ursache hierfür sei, später [3]) durch den Nachweis, dass Toluylsäure bei der Oxydation mittelst Chromsäure in Terephtalsäure übergeht, bestätigt.

Das Vermögen der Terephtalsäure, kohlenstoffreichere Säuren hartnäckig zurückzuhalten, mag demnach die Ursache für die Annahme einer Homoterephtalsäure von den Eigenschaften der Terephtalsäure gewesen sein.

Bei der Beschreibung des *p*-Cyanphenylacetamids ist ein Nebenproduct erwähnt worden, welches sich bei der Behandlung des *p*-Benzylencyanids mit rauchender Salzsäure nicht löst.

Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus der 80fachen Gewichtsmenge Weingeist zeigte der Körper den Schmelzpunkt 180° (uncorr.).

	Gefunden	Ber. für $C_{17}H_{11}N_3$
C	79.42	79.38 pCt.
H	4.64	4.28 »
N	16.00	16.34 »

Das Ergebniss der Analyse entspricht annähernd der Formel

$C_{17}H_{11}N_3$.

Da nur geringe Mengen von diesem Körper erhalten wurden, konnte derselbe näher nicht untersucht werden.

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 121, 86.
[2]) Ann. Chem. Pharm. 188, 41.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 187, 308.

572. Emil Fischer und Josef Hirschberger: Ueber Mannose IV.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 11. December.)

Wie wir früher gezeigt haben[1]), besitzt die Mannose dieselbe Constitution wie die Dextrose. Dem entspricht ihr Verhalten gegen Oxydationsmittel. Sie wird durch Bromwasser in eine Säure $C_6H_{12}O_7$ verwandelt, welche von den bisher bekannten Verbindungen dieser Formel verschieden ist und welche wir Mannonsäure nennen. Die Aehnlichkeit des Zuckers mit der Dextrose erstreckt sich ferner auf sein Verhalten gegen Acetylchlorid. Er wird dadurch in ein chlorhaltiges Acetylderivat übergeführt, welches sich gerade so wie die Acetochlorhydrose verhält.

Auf die Identität der Mannose mit der von R. Reiss aus Steinnuss dargestellten Seminose haben wir schon in der 3. Mittheilung[2]) hingewiesen. Die nachfolgenden Beobachtungen liefern dafür den endgültigen Beweis. Durch diese bequeme Bereitungsweise werden die Mannose und ihre Derivate leicht zugängliche Producte, und wir verdanken der schönen Arbeit des Herrn Reiss[3]) eine wesentliche Erleichterung bei unseren Versuchen.

Mannose aus Steinnuss.

Um das in der Steinnuss enthaltene Kohlehydrat, das sogenannte Seminin, in Zucker zu verwandeln, behandelt R. Reiss die Spähne mit der gleichen Menge 70 pCt. Schwefelsäure, entfernt nach dem Verdünnen mit Wasser die Schwefelsäure mit Baryumcarbonat und invertirt das in Lösung befindliche Seminin später durch Erwärmen mit 2procentiger Schwefelsäure. Für die Darstellung von möglichst reinem Zucker ist dies Verfahren gewiss empfehlenswerth. Handelt es sich dagegen um die Gewinnung des Hydrazons oder anderer Derivate der Mannose, welche leichter als der Zucker zu isoliren sind, so ist folgende Modification der Reiss'schen Methode vorzuziehen.

1 Theil gesiebter Steinnussabfälle wird mit 2 Theilen 6 procentiger Salzsäure 6 Stunden unter öfterem Umrühren auf dem Wasserbade erhitzt, dann heiss colirt, der Rückstand abgepresst und nochmals mit Wasser ausgelaugt. Die braungefärbte Lösung kann nach der Behandlung mit Thierkohle direct zur Darstellung des Hydrazons benutzt werden. Man neutralisirt zu dem Zwecke mit Natronlauge und ver-

---

[1]) Diese Berichte XXII, 365.
[2]) Diese Berichte XXII, 1155.
[3]) Diese Berichte XXII, 609 und Inaug.-Dissert. Berlin 1889.

setzt in der Kälte mit einem Ueberschuss von essigsaurem Phenylhydrazin. Man erhält so 37 pCt. der angewandten Steinnuss an fast reinem Hydrazon, was einer Ausbeute von 25 pCt. Zucker entspricht. Durch nochmalige gleiche Behandlung des Pressrückstandes mit Salzsäure erhielten wir weitere 12 g Hydrazon, so dass die Totalausbeute 33 pCt. Zucker betrug.

Aus dem umkrystallisirten Hydrazon wurde nach dem früher von uns angegebenen Verfahren der Zucker für die Identificirung mit Mannose regenerirt. Derselbe zeigte das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = +14.36^o$, während wir früher für die reinste Mannose aus Mannit + 12.96 fanden. Da es sich um nicht krystallisirende Präparate handelt, so kann die kleine Differenz kaum in Betracht kommen.

Will man den Zucker in seine Carbonsäure verwandeln, so wird die oben erwähnte salzsaure Lösung mit Bleiweiss neutralisirt, aus dem Filtrate das Blei mit Soda gefällt, die Flüssigkeit zum Syrup verdampft und der Zucker mit heissem, verdünntem Alkohol aufgenommen. Der Verdampfungsrückstand kann direct in der früher angegebenen Weise mit Blausäure behandelt werden. Die so entstehende Säure ist unzweifelhaft mit der Mannosecarbonsäure identisch.

Mannonsäure.

Dieselbe entsteht aus dem Zucker durch Oxydation mit Bromwasser. Versetzt man eine Lösung von 1 Theil Mannose[1]) in 5 Theilen Wasser mit 2 Theilen Brom, so löst sich dasselbe bei öfterem Schütteln bei Zimmertemperatur, je nach der Menge in 6 — 48 Stunden. Nach weiterem, eintägigem Stehen wird das Brom durch Kochen entfernt. Fällt man jetzt aus der hellgelben Lösung das Brom mit Silberoxyd und das gelöste Silber mit Schwefelwasserstoff, so enthält das Filtrat reichliche Mengen von Mannonsäure. Aber es ist nach den gewöhnlichen Methoden nicht möglich, dieselbe *im* reinen Zustande daraus zu gewinnen. Beim Verdampfen hinterbleibt ein Syrup, der in der Kälte harzartig wird, aber auch nach monatelangem Stehen nicht erstarrt. Ebensowenig gelang es, trotz vieler Mühe, das Calcium-, Baryum-, Strontium- oder Cadmiumsalz krystallisirt zu erhalten. Wir gelangten erst zum Ziele, als wir die kürzlich von E. Fischer und Passmore beschriebene Methode[2]) zur Isolirung von Oxysäuren vermittelst des Hydrazids benutzten.

Beim Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin verwandelt sich die Mannonsäure leicht und ziemlich vollständig in das Hydrazid,

---

[1]) Die Versuche wurden vergleichsweise mit dem aus Mannit und dem aus Steinnuss bereiteten Zucker angestellt und gaben ebenfalls das gleiche Resultat.

[2]) Diese Berichte XXII, 2728.

welches beim Erkalten der Lösung krystallisirt. Durch Barytwasser wird dasselbe gespalten, und wenn man die aus dem Barytsalz in Freiheit gesetzte Säure auf dem Wasserbade concentrirt, so entsteht ihr schön krystallisirendes Lacton. Dies Verfahren gestattet es nun auch, die Mannonsäure direct aus Steinnuss, ohne Isolirung der Mannose, auf folgende bequeme und billige Weise darzustellen.

1 kg Steinnussabfälle werden in einer Schale mit 2 kg 6 procentiger Salzsäure angerührt, wobei starke Kohlensäureentwickelung stattfindet, und dann die breiartige Masse in einem Kolben unter öfterem Umschütteln 6 Stunden lang im siedenden Wasser erhitzt. Die Masse wird jetzt colirt, der Rückstand abgepresst, nochmals mit dem halben Volumen Wasser angerührt, abermals gepresst, dann die vereinigte Mutterlauge mit Thierkohle behandelt und filtrirt. In der hellgelben Lösung bestimmt man den Gehalt an Mannose, indem man 5 ccm mit 10—12 Tropfen Phenylhydrazin und der gleichen Menge 5 procentiger Essigsäure in der Kälte versetzt, nach $^1/_2$ Stunde filtrirt, mit Alkohol und Aether wäscht und wägt. Nun setzt man zu der Gesammtmenge der zuckerhaltigen Lösung auf 1 Theil Mannose 2 Theile Brom. Auf 1 kg Steinnuss braucht man in der Regel 500 g Brom. Das Gemisch wird öfters umgeschüttelt, bis alles Brom gelöst ist, und bleibt dann noch einen Tag länger stehen. Bei grösseren Mengen dauert diese Operation 2—3 Tage. Verdampft man nun das überschüssige Brom in einer Schale über freiem Feuer, so erhält man eine goldgelbe Lösung. Zur Entfernung von Salzsäure und Bromwasserstoffsäure wird dieselbe mit angeschlemmtem Bleiweiss nahezu neutralisirt, mit der Pumpe filtrirt und die Lösung mit Bleiacetat gefällt. Die abermals filtrirte Flüssigkeit ist farblos und kann direct zur Darstellung des Hydrazids benutzt werden. Zu dem Zwecke wird dieselbe mit Phenylhydrazin (auf 1 kg Steinnuss gewöhnlich 200 g Base) und der gleichen Menge 50 procentiger Essigsäure versetzt und 4 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt.

Schon in der Hitze beginnt die Krystallisation des Hydrazids. Dasselbe wird nach dem Erkalten filtrirt, mit Wasser gewaschen, dann mit Alkohol verrieben und abermals filtrirt. Das Product ist hellgelb. Seine Menge betrug durchschnittlich 15 pCt. der Steinnuss. Die Mutterlauge lieferte beim nochmaligen 5 — 10 stündigen Erhitzen weitere 9 pCt. Hydrazid. Das Rohproduct wird aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt, wobei man zweckmässig die Mutterlauge immer wieder zum Lösen neuer Quantitäten benutzt.

Das so gewonnene Hydrazid bildet farblose, glänzende, schief abgeschnittene kleine Prismen und ist nahezu chemisch rein. Für die Analyse wurde es nochmals umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

0.2943 g Substanz gaben 0.5422 g Kohlensäure und 0.1730 Wasser.

0.2388 g Substanz gaben 20.9 ccm Stickstoff bei 19° C. und 748.2 mm Barometerstand.

	Ber. für $C_{12}H_{18}N_2O_6$	Gefunden
C	50.35	50.25 pCt.
H	6.29	6.52 »
N	9.79	9.90 »

Die Verbindung schmilzt beim raschen Erhitzen zwischen 214—216° unter Gasentwickelung. Sie ist in heissem Wasser leicht, im kalten Wasser und Alkohol schwer löslich und zeigt überhaupt die grösste Aehnlichkeit mit den Hydraziden der Gluconsäure und Arabinosecarbonsäure.

Zur Umwandlung in Mannonsäure wird das Hydrazid mit der 30 fachen Menge einer heissen Barytlösung, welche im Liter 100 g krystallisirtes Barythydrat enthält, übergossen, wobei es sich rasch löst, und dann die Flüssigkeit ½ Stunde gekocht. Zur Entfernung des Phenylhydrazins wird die erkaltete Lösung 5—8 mal mit Aether extrahirt, dann sammt dem meist entstehenden Niederschlag, welcher ein basisches Barytsalz enthält, zum Sieden erhitzt, mit Schwefelsäure genau gefällt, mit reiner Thierkohle entfärbt, und das Filtrat erst auf freier Flamme, später auf dem Wasserbade zur Syrupdicke eingedampft. Beim Erkalten erstarrt der schwach bräunlich gefärbte Rückstand zu einer strahlig krystallinischen Masse. Dieselbe wird mit kaltem Alkohol verrieben, filtrirt und nochmals in der gleichen Weise behandelt, bis sie farblos geworden. Die vereinigten Mutterlaugen liefern beim Eindampfen eine zweite Krystallisation, welche in der gleichen Weise behandelt wird. Die jetzt restirenden Mutterlaugen müssen nach dem Verdampfen des Alkohols mit Wasser verdünnt, mit Thierkohle entfärbt werden und geben dann eine dritte Krystallisation. Die Gesammtausbeute an diesem schon sehr reinen Lacton betrug 55 pCt. des Hydrazids, mithin 83 pCt. der Theorie.

Zur völligen Reinigung wird das Lacton aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Es bildet lange, farblose, glänzende, meist sternförmig vereinigte Nadeln von der Formel $C_6H_{10}O_6$.

0.2768 g Substanz gaben 0.4098 g Kohlensäure und 0.1417 Wasser.

	Ber. für $C_6H_{10}O_6$	Gefunden
C	40.44	40.39 pCt.
H	5.61	5.68 »

Das Mannonsäurelacton schmilzt, wie die meisten Lactone dieser Gruppe nicht ganz constant, zwischen 149—153° ohne Gasentwickelung. Es löst sich sehr leicht in Wasser, ziemlich schwer in heissem Alkohol, woraus es beim Erkalten sofort krystallisirt.

Seine wässrige Lösung dreht das polarisirte Licht nach rechts.

Eine Lösung von 2.0004 Lacton in 14.0062 Wasser (: p = 9.99 :) besitzt das specifische Gewicht $d_4^{(20)} = 1.0381$ und dreht bei 20° im 1 dem Rohr um $\alpha = +5.58$. Darnach ist das specifische Drehungsvermögen $[\alpha]_D = 53.81$.

Die wässrige Lösung des Lactons reagirt neutral, aber sie löst beim Kochen Carbonate rasch auf unter Bildung von mannonsauren Salzen.

Mannonsaures Calcium. Die wässrige Lösung des Lactons wird mit überschüssigem, reinem Calciumcarbonat ½ Stunde gekocht. Das stark eingedampfte Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von mikroskopisch feinen, meist kugelförmig vereinigten Prismen. Das Salz wurde für die Analyse in heissem Wasser gelöst; auf Zusatz von wenig Alkohol schied es sich in der Kälte langsam ab.

Das lufttrockene Salz verlor bei 108° nicht an Gewicht; es enthält aber trotzdem Krystallwasser, dessen directe Bestimmung nicht möglich war, weil bei höherer Temperatur eine tiefergreifende Zersetzung eintritt. Die Resultate der Analysen stimmen am besten auf die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 2 H_2O$.

0.2783 g lufttrockenes Salz gaben 0.3135 g Kohlensäure und 0.1411 g Wasser.

0.4214 g lufttrockenes Salz gaben 0.0518 g Calciumoxyd.

Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2 . Ca + 2 H_2O$		Gefunden
C	30.92	30.72 pCt.
H	5.58	5.63 »
Ca	8.58	8.78 »

Mannonsaures Strontium. Ebenso dargestellt, bleibt beim Verdampfen der wässrigen Lösung zunächst als Syrup, der langsam erstarrt. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt das Salz dagegen leichter in kleinen, glänzenden, schiefen Prismen.

Das Salz verliert bei 108° ebenfalls nicht an Gewicht und färbt sich bei 120° schon gelb. Nach der Strontiumbestimmung scheint es 3 Krystallmassen zu enthalten.

0.3014 g lufttrockenes Salz gaben 0.1040 g Strontiumsulfat.

Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2 . Sr + 3 H_2O$		Gefunden
Sr	16.41	16.42 pCt.

Mannonsaures Baryum haben wir bisher nicht krystallisirt erhalten. Aus der wässerigen Lösung mit Alkohol abgeschieden und bei 108° getrocknet, zeigt es den für die Formel $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$ berechneten Barytgehalt.

0.3890 g gaben 0.1739 g Baryumsulfat.

Ber. für $(C_6H_{11}O_7)_2Ba$		Gefunden
Ba	26.00	26.27 pCt.

Die Mannonsäure ist unzweifelhaft verschieden von der Mannitsäure, welche Gorup durch Oxydation des Mannits mit Platinmoor erhielt [1]) und welche ebenfalls die Formel $C_6H_{12}O_7$ haben soll, wie folgender Vergleich zeigt.

Die Mannitsäure reducirt die Fehling'sche Lösung, eine Eigenschaft, welche der Mannonsäure und den übrigen bisher bekannten einbasischen Säuren der Zuckergruppe gänzlich fehlt. Ferner enthalten die mannitsauren Salze 2 Aequivalente Metall. Da übrigens Gorup weder die freie Säure, noch ein Salz derselben krystallisirt erhielt, so scheint uns die Formel derselben noch keineswegs sicher festgestellt zu sein. Ihre Eigenschaften stimmen viel besser mit der Annahme, dass sie nicht eine einfache Oxysäure sei, sondern noch eine Keton- oder Aldehydgruppe enthalte.

Wird das Mannonsäurelacton in derselben Weise mit Salpetersäure oxydirt, wie Kiliani die Arabinosecarbonsäure in Metazuckersäure überführte [2]), so entsteht eine 2basische Säure, welche ein in Wasser ziemlich schwer lösliches krystallisirtes Kalksalz und beim mehrstündigen Erhitzen mit essigsaurem Phenylhydrazin ein schön krystallisirtes, unlösliches Doppelhydrazid liefert. Das letztere enthielt 14.67 pCt. Stickstoff. (Berechnet für $C_{18}H_{22}N_4O_6$ 14.35 pCt. Stickstoff.)

Die Säure ist verschieden von der Zuckersäure und Metazuckersäure und scheint auch mit der Isozuckersäure nicht identisch zu sein. Dieselbe wird weiter untersucht.

Gährung der Mannose.

Die in der ersten Mittheilung [3]) enthaltene Angabe, dass die Mannose durch Bierhefe in Gährung versetzt wird, haben wir durch weitere Versuche mit grösseren Mengen von Material geprüft, und dabei die Entstehung von Aethylalkohol zweifellos nachgewiesen.

Eine etwa 5 procentige Lösung von Mannose entwickelt mit frischer Bierhefe versetzt, bei Zimmertemperatur, schon nach 10—15 Minuten Kohlensäure. Als nach 24 Stunden der Process beendet schien, wurde aus der filtrirten Lösung durch wiederholte fractionirte Destillation und schliessliches Trocknen mit Aetzkalk der Aethylalkohol abgeschieden. Derselbe zeigte den Siedepunkt 78—79°. Man kann auf diesem Wege direct aus Steinnuss oder anderen Seminin enthaltenden Materialien

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 118, 259.
[2]) Diese Berichte XX, 341.
[3]) Diese Berichte XXI, 1807.

ohne Isolirung des Zuckers, Alkohol auf folgende sehr einfache Weise darstellen.

Die mit 6 procentiger Salzsäure, wie früher beschrieben, dargestellte Zuckerlösung wird mit Kalk neutralisirt und dann direct mit Bierhefe vergohren. Wir waren sehr überrascht durch die Beobachtung, dass die Hefe trotz des grossen Gehaltes der Lösung an Kalksalzen functionirt. Die Gährung verläuft zwar langsamer, aber doch ziemlich regelmässig und liefert reichliche Mengen von Alkohol, welchen wir durch Destillation isolirten.

Bei dem niedrigen Preise der Steinnussabfälle (50 Kilo für 0.8—1 M.) und der grossen Ausbeute an Zucker könnte man daran denken, das Verfahren technisch zu benutzen. Hr. Fabrikant Donath in Schmoelln (Sachsen-Altenburg) hatte die Güte, uns mitzutheilen, dass allein in der Gegend von Schmoelln bei der Fabrikation von Steinnussknöpfen 18—20000 Centner dieser Abfälle jährlich erhalten werden.

Da dieselben bis 33 pCt. des Zuckers liefern und derselbe voraussichtlich eben so viel Alkohol giebt wie die Dextrose, so würde das Verfahren vielleicht rentabel sein.

Mannose und Acetylchlorid.

Uebergiesst man den sorgfältig von Wasser und Alkohol befreiten Zucker mit der 5 fachen Menge Acetylchlorid, so löst er sich beim öfteren Umschütteln im Laufe von 12 Stunden. Auf Zusatz von Aether scheidet die Lösung dunkle amorphe Producte ab; das Filtrat hinterläst beim Verdunsten auf dem Wasserbade einen hellbraunen Syrup. Derselbe wurde wieder mit Aether aufgenommen, mit Sodalösung gewaschen und die ätherische Lösung wieder verdampft. Dabei bleibt ein Syrup, der auch nach längerer Zeit nicht krystallisirte und die grösste Aehnlichkeit mit der Acetochlorhydrose zeigt. Derselbe ist in Wasser schwer löslich und zerfällt beim längeren Erwärmen mit Wasser in Essigsäure, Salzsäure und Mannose. Es ist also auf diesem Wege nicht möglich, die Mannose in den geometrisch isomeren Traubenzucker zu verwandeln.

572. C. Paal und A. Hoermann: Ueber einen neuen Triketonsäureäther.

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

(Eingegangen am 11. December.)

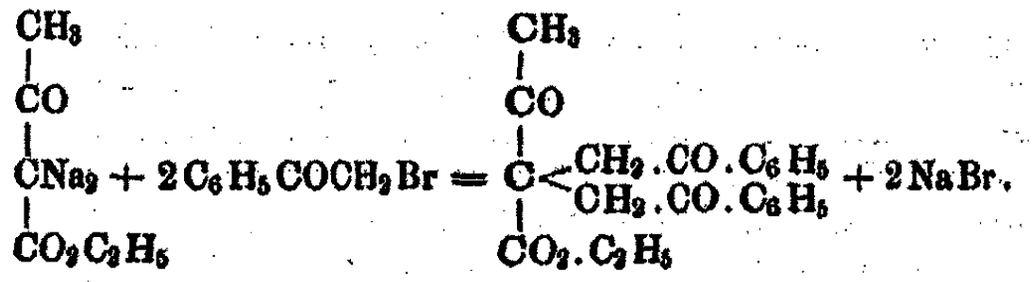
Vor ungefähr sechs Jahren berichtete der Eine von uns über den Acetophenonacetessigäther[1]) (Phenacylacetessigäther) und über das aus demselben durch Verseifung entstehende Acetophenonaceton (Phenacylaceton). Die Verseifung geschah durch Behandlung des Esters mit verdünntem, wässerigem Kali. Hierbei wurde beobachtet, dass die Umsetzung keine ganz vollständige war. Jedesmal hinterblieb ein halbfester, unlöslicher Rückstand, jedoch nur in geringer Menge. Die Rückstände wurden gesammelt, bis endlich eine zur Untersuchung genügende Menge vorhanden war. Sie bestanden aus einer öldurchtränkten, krystallinischen Masse, die bei Behandlung mit kaltem Alkohol ein weisses Pulver hinterliess. Das in den Alkohol übergegangene Product wurde nicht weiter untersucht. Beim Umkrystallisiren des festen Körpers stellte sich heraus, dass derselbe ein Gemenge zweier Verbindungen darstelle, die sich auf mechanischem Wege von einander trennen lassen. Das Hauptproduct erwies sich als der Ester einer Triketonsäure. Die andere Substanz, die Brom enthält, konnte der geringen Menge wegen nicht eingehender untersucht werden (s. u.). Der Ester dagegen wurde mit Sicherheit als Diphenacylacetessigäther erkannt. Derselbe giebt mit Phenylhydrazin ein Dihydrazon. Durch Behandlung mit Hydroxylamin entstehen, je nach den Versuchsbedingungen, ein Mono-, Di- und Trioxim.

Durch Verseifung erhielten wir die von Paal und Kues[2]) entdeckte Diphenacylessigsäure, die durch Ueberführung in das Hydrazon und in die von Paal und Strasser[3]) dargestellte α-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure identificirt wurde.

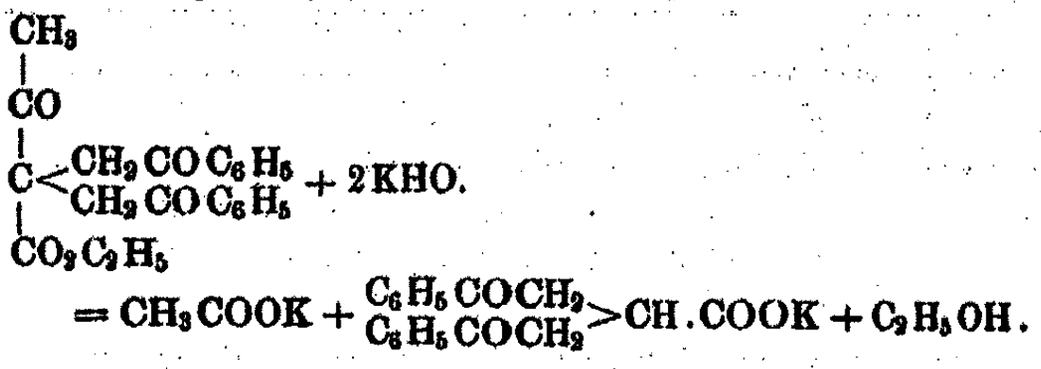
Der neue Ester verdankt seine Entstehung offenbar einem analogen Vorgange, wie er sich bei der Bildung des Diphenacylmalonsäureäthers (loc. cit.) abspielt. Mischt man äquimoleculare Mengen Natriumalkoholat, in Alkohol gelöst, mit Acetessig- oder Malonsäureäther, so entstehen, der Hauptmenge nach, die betreffenden Mononatriumverbindungen. Daneben finden sich aber stets in mehr oder minder grosser Menge die durch Umlagerung entstandenen Dinatriumverbindungen und die regenerirten freien Ester. Durch Einwirkung von Phenacylbromid auf diese Natriumverbindungen entstehen einer-

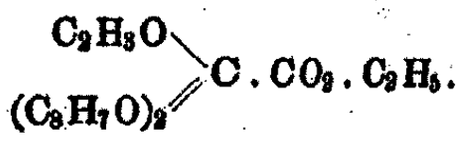
[1]) Diese Berichte XVI, 2865.
[2]) Diese Berichte XIX, 3144.
[3]) Diese Berichte XX, 2756.

seits Monophenacyl-, andererseits Diphenacylderivate. Die Bildung des Diphenacylacetessigäthers kann demnach durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:



Verseift man Acetessigester oder seine Substitutionsproducte, so tritt, je nach den Versuchsbedingungen, vorwiegend die sogenannte Säurespaltung oder die Ketonspaltung ein. Letztere, welche bei dem neuen Triketoderivat zum Diphenacylaceton hätte führen müssen, konnte trotz mancher zu dem Zwecke angestellter Versuche nicht bewerkstelligt werden. Dagegen verläuft die Säurespaltung glatt unter Bildung von Diphenacylessigsäure und Essigsäure:



Diphenacylacetessigäther,  .

Zur Isolirung desselben wurde das schon oben erwähnte Rohproduct in viel absolutem Alkohol gelöst. Bei langsamer Verdunstung scheiden sich grosse, durchsichtige Krystalle neben glänzenden, flachen Nadeln oder Blättchen, welch' letztere den bromhaltigen Körper darstellen, aus. Durch Absieben und Auslesen wurden die Krystalle gesondert. Nach 1—2mal wiederholtem Umkrystallisiren wurden beide Körper in reinem Zustande erhalten. Der Ester ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Ligroïn und kaltem Alkohol, leicht in Schwefelkohlenstoff, Chloroform, Eisessig, Essigäther, Aceton und Benzol.

Bei raschem Abkühlen seiner heissen Lösungen scheidet er sich gewöhnlich ölig ab. Sein Schmelzpunkt liegt bei 82—83°.

I. 0.395 g Substanz gaben 1.0421 g Kohlensäure und 0.2323 g Wasser.
II. 0.514 g Substanz gaben 1.358 g Kohlensäure und 0.2905 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{22}H_{22}O_5$
C	71.95	72.05	72.13 pCt.
H	6.53	6.27	6.01 »

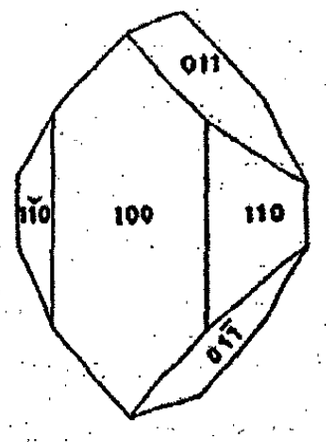
Hr. Professor Oebbeke hatte die Güte, die Krystalle im biesigen mineralogischen Institute messen zu lassen, und macht uns hierüber folgende Mittheilung:

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$$a : b : c = 1.6766 : 1 : 1.1152$$
$$\beta = 86^0\ 18'.$$

Die Krystalle, welche aus Chloroform und Ligroïn erhalten wurden, sind dicktafelförmig durch Vorwalten des Orthopinakoïds und lassen folgende Combination erkennen:

$$\infty P \infty\ (100)\ \ P\ (011)\ \ \infty P\ (110).$$



Die aus Alkohol erhaltenen Krystalle zeigen dieselbe Combination, aber einen anderen Habitus, da $\infty P \infty$ (100) zurücktritt, wodurch die Individuen langprismatisch in der Richtung der Hauptaxe erscheinen.

Es wurde gemessen und berechnet:

	Beobachtet	Berechnet
$110 : 100 =$	*59° 8′	—
$011 : 100 =$	*87° 32′	—
$011 : 0\bar{1}1 =$	*96° 6′	—
$011 : 110 =$	48° 51′	48° 40′
$011 : \bar{1}10 =$	51° 46′	51° 58′

Ein Austritt der optischen Axen wurde nicht beobachtet.

Dihydrazon.

Behandelt man Diphenacylacetessigäther mit Phenylhydrazin, so verbindet er sich mit zwei Molekülen des letzteren unter Austritt zweier Moleküle Wasser:

$$C_{22}H_{22}O_5 + 2\,C_6H_5 . N_2H_3 = C_{34}H_{34}N_4O_3 + 2\,H_2O.$$

Zur Darstellung des Hydrazons wurde der Ester mit überschüssigem Phenylhydrazin ungefähr eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, hierauf Eisessig bis zur Lösung des Reactionsproductes zugegeben und vorsichtig mit Wasser verdünnt. Das Hydrazon fällt in schwach gelben, krystallinischen Flocken aus, die abfiltrirt und im Vacuum getrocknet wurden. Die neue Verbindung ist ziemlich leicht zersetzlicher Natur, löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, aus denen sie sich aber nicht umkrystallisiren liess. Beim Verdunsten des Lösungsmittels erhielten wir die Substanz stets

als gummiähnliche Masse. Obwohl der Körper nicht gereinigt werden konnte, deuten die Ergebnisse der Analysen doch mit Sicherheit darauf hin, dass demselben die Zusammensetzung eines Dihydrazons zukomme. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt zwischen 88—92°.

I. 0.1752 g Substanz gaben 0.488 g Kohlensäure und 0.095 g Wasser.
II. 0.1963 g Substanz gaben 0.5371 g Kohlensäure und 0.1067 g Wasser.
III. 0.2000 g Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei Temp. = 17° und Barom. = 748 mm.
IV. 0.2011 g Substanz gaben 19.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 21° und Barom. = 740 mm.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{34}H_{34}N_4O_2$
C	75.18	74.62	—	—	74.72 pCt.
H	6.02	6.04	—	—	6.22 »
N	—	—	10.84	10.74	10.26 »

Mono-, Di- und Trioxim.

In das Molekül des Diphenacylacetessigäthers können durch Behandlung mit Hydroxylamin successive ein, zwei oder drei Oximreste eingeführt werden. Die so entstehenden Oxime sind sich in ihren Eigenschaften ausserordentlich ähnlich, so dass sie nur durch die Analyse unterschieden werden können. Auch die Schmelzpunkte differiren nur wenig.

Zur Darstellung der Oxime wurde die wässerig-alkoholische Lösung des Esters mit einem mehr oder minder grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin und der entsprechenden Menge Natriumcarbonat auf dem Wasserbade erwärmt.

Je nach der Concentration, den Gewichtsverhältnissen und der Dauer des Erhitzens wurden die drei verschiedenen Oxime erhalten. Alle drei lösen sich in ätzendem Alkali, in concentrirten Mineralsäuren, in Alkohol, Aether und den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Wir erhielten sie durch Ausfällen mit Wasser in Form weisser, amorpher Flocken, die auf keine Weise in den krystallinischen Zustand übergeführt werden konnten.

Das Mono- und Dioxim schmelzen bei 61—63°, das Trioxim etwas höher, bei 66—68°.

Das Monoxim bildet sich am leichtesten. Kurzes Erhitzen auf dem Wasserbade genügt.

I. 0.2623 g Substanz gaben 0.6601 g Kohlensäure und 0.1326 g Wasser.
II. 0.246 g Substanz gaben 7.5 ccm Stickstoff bei Temp. = 19° und Barom. = 736 mm.
III. 0.187 g Substanz gaben 6.2 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom. = 734 mm.
IV. 0.3001 g Substanz gaben 9 ccm Stickstoff bei Temp. = 20° und Barom. = 744 mm.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	Ber. für $C_{22}H_{23}NO_5$
C	68.63	—	—	—	69.29 pCt.
H	5.62	—	—	—	6.06 »
N	—	3.39	3.69	3.36	3.67 »

Das Dioxim entsteht bei längerer Einwirkung von Hydroxylamin auf den Ester.

0.1945 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei Temp. = 15° und Barom. = 746 mm.

	Gefunden	Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_5$
N	7.06	7.07 pCt.

Das Trioxim erhielten wir durch mehrstündiges Erhitzen des Esters mit einem grossen Ueberschuss von Hydroxylamin in möglichst concentrirter Lösung.

I. 0.254 g Substanz gaben 21 ccm Stickstoff bei Temp. = 18° und Barom. = 732 mm.

II. 0.1284 g Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei Temp. = 20° und Barom. = 745 mm.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{22}H_{25}N_3O_5$
N	9.19	10.55	10.22 pCt.

Diphenacylessigsäure.

Der Diphenacylacetessigäther erweist sich gegen verdünntes und concentrirtes wässeriges Alkali sehr beständig und wird erst bei längerem Erhitzen in amorphe Zersetzungsproducte umgewandelt. Dagegen gelingt es, durch vorsichtige Behandlung mit alkoholischem Kali ein wohlcharakterisirtes Verseifungsproduct zu isoliren.

Man trägt zu diesem Zwecke den feingepulverten Ester in überschüssiges concentrirtes alkoholisches Kali ein und lässt die Mischung einige Zeit in der Kälte stehen. Hierauf verdünnt man mit Wasser, filtrirt von einer geringen harzigen Ausscheidung ab und säuert die klare Lösung vorsichtig an.

Das Verseifungsproduct fällt in Form zäher Klumpen aus, die nach kurzer Zeit krystallinische Beschaffenheit annehmen. Die getrocknete Masse wurde aus Benzolligroïn umkrystallisirt und so in Form seideglänzender, zu Büscheln vereinigter Nadeln vom Schmelzpunkt 132—133° erhalten, die sich mit Diphenacylessigsäure identisch erwiesen.

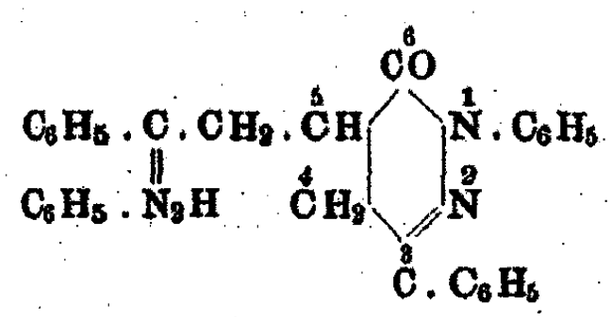
I. 0.157 g Substanz gaben 0.417 g Kohlensäure und 0.083 g Wasser.

II. 0.2332 g Substanz gaben 0.624 g Kohlensäure und 0.124 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_{18}H_{16}O_4$
C	72.44	72.97	72.97 pCt.
H	5.87	5.90	5.40 »

Behufs Identificirung wurde die Säure in das von Paal und Kues (loc. cit.) beschriebene Hydrazon übergeführt.

Es entsteht durch kurzes Kochen der Säure mit Phenylhydrazin in Eisessiglösung. Nach dem Erkalten wurde der Körper mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt. Er zeigte genau den angegebenen Schmelzpunkt 164—166°. Paal und Kues schrieben dem Hydrazon folgende Constitutionsformel zu:

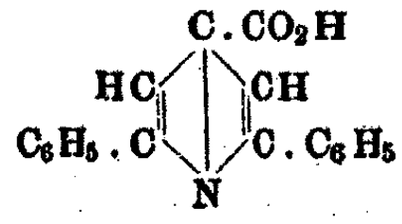


Nach der neueren Nomenclatur [1]) wäre dieser Körper, der sich vom Pyridazin ableitet, als Phenylhydrazon des

(1,3)-Diphenyl-(5)-phenacyl-(6)pyridazons

zu bezeichnen.

Durch Erhitzen der Diphenacylessigsäure mit alkoholischem Ammoniak im Einschmelzrohr geht dieselbe in $\alpha\alpha^1$-Diphenylpyridin-γ-carbonsäure,



über.

0.183 g Substanz gaben 0.525 g Kohlensäure und 0.0805 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_{13}NO_2$
C	78.24	78.55 pCt.
H	4.88	4.72 »

Diphenacylacetessigester und alkoholisches Ammoniak.

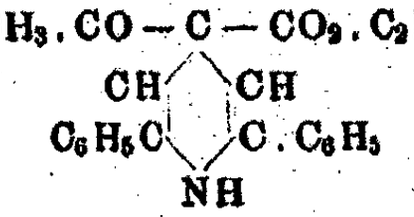
Wie der Eine von uns in Gemeinschaft mit Strasser vor zwei Jahren gezeigt hat, liefern Diphenacylmalonsäure und Diphenacylessigsäure mit Ammoniak je nach den Versuchsbedingungen Pyridin- [2]), Dihydropyridin- und Piperidinderivate (loc. cit.).

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 258, 44.

[2]) Die von Paal und Strasser dargestellten Pyridinabkömmlinge konnten, ihrer geringen Oxydationsfähigkeit wegen, nicht in schon bekannte Pyridinderivate übergeführt werden. Es fehlte daher der sichere Beweis, dass in diesen Körpern in der That der Pyridinring enthalten ist. Die Richtigkeit unserer Annahmen wurde jedoch bald in willkommener Weise dadurch be-

Es schien wahrscheinlich, dass der Diphenacylacetessigester ebenfalls einer solchen Umbildung fähig sei. Wir hofften, auf diesem Wege zu einem α-α'-Diphenyl-γ-acetyldihydropyridin-γ-carbonsäureäther,



zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde der Ester mit alkoholischem Ammoniak eine Stunde im Einschmelzrohr auf 120—130° erhitzt, der Röhreninhalt nach dem Verdunsten des Ammoniaküberschusses in wenig concentrirter Salzsäure gelöst und von geringen harzigen Beimengungen durch Filtration getrennt.

Die salzsaure Lösung verdünnten wir hierauf mit Wasser, wodurch amorphe Flocken in nicht unbeträchtlicher Quantität ausfielen, die nicht weiter untersucht wurden. Aus dem Filtrat fällt Sodalösung ein Gemenge zweier Basen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol getrennt wurden. Beide Körper krystallisiren in Nadeln. Der schwerer lösliche schmilzt bei 192°, der andere bei 136°. Beide liefern bei der Verseifung eine und dieselbe basische Säure. Wir halten erstere Substanz für das Amid, letztere für den Aether der eben erwähnten, in Säuren und Basen leicht löslichen Säure, die aus Benzol in kleinen rhomboëderförmigen Krystallen sich abscheidet. Das Verhalten dieser Körper macht es sehr wahrscheinlich, dass in denselben Pyridinderivate vorliegen. Leider ging unser Vorrath an Diphenacylacetessigäther zu Ende, ehe wir von den vorstehend erwähnten Substanzen die zur Analyse hinreichenden Mengen darstellen konnten. Sobald wir wieder im Besitze des schwer zu beschaffenden Ausgangsmaterials sein werden, soll die Untersuchung wieder aufgenommen werden.

Bromhaltiger Körper, $C_{16}H_{13}BrO$.

Wie schon Eingangs erwähnt, enthält der bei der Verseifung des Phenacylacetessigäthers resultirende Rückstand neben dem Triketonester noch eine zweite Substanz, die sich von ersterem auf mechanischem Wege trennen lässt. Sie stellt kleine, weisse, flache Nadeln oder Blättchen dar, die sich fettig anfühlen und bei 153° schmelzen. Die Krystalle sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Ligroïn, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Die Ausbeute ist äusserst gering.

---

stätigt, dass es Doebner und Kuntze (Ann. Chem. Pharm. 249, 109 und 252, 349) gelang, durch Abbau aus der Phenylnaphtocinchoninsäure ein α-α'-Diphenylpyridin zu gewinnen, das sich mit dem unserigen identisch erwies.

Paal.

I. 0.2185 g Substanz gaben 0.5081 g Kohlensäure und 0.0975 g Wasser.
II. 0.2331 g Substanz gaben 0.1455 g Bromsilber.
III. 0.246 g Substanz gaben 0.1506 g Bromsilber.
IV. 0.2504 g Substanz gaben 0.1551 g Bromsilber.

	Gefunden				Ber. für $C_{16}H_{12}BrO$
	I.	II.	III.	IV.	
C	63.79	—	—	—	63.78 pCt.
H	4.96	—	—	—	4.32 »
Br	—	26.56	26.05	26.35	26.57 »

Die Analysen stimmen am besten auf die Formel $C_{16}H_{13}BrO$.

Die Substanz reagirt weder mit Phenylhydrazin noch mit Hydroxylamin, enthält demnach wahrscheinlich das Sauerstoffatom in ätherartiger Bindung. Gegen Reductionsmittel erwies sich der Körper recht beständig. Nur durch Behandlung desselben mit Natrium in alkoholischer Lösung gelang es, das Bromatom zu eliminiren. Es resultirte ein farbloser dicker Syrup, der weder destillirt, noch in krystallinische Form gebracht werden konnte.

Beim Erhitzen des bromhaltigen Körpers mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor tritt Verharzung ein. Ein weiteres Studium der neuen Verbindung musste wegen Mangel an Material aufgegeben werden. Soviel lässt sich aber wohl behaupten, dass an der Bildung dieser Substanz das Bromacetophenon allein betheiligt ist. Wir denken uns diesen Nebenprocess nach folgender Gleichung verlaufend:

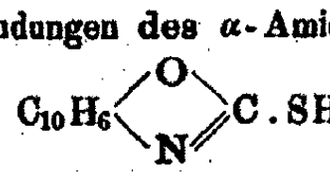
$$2\,C_6H_5COCH_2Br + H_2 = C_{16}H_{13}BrO + H_2O + HBr.$$

---

574. P. Jacobson und V. Schenke: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf einige Azoverbindungen und Hydrazone.

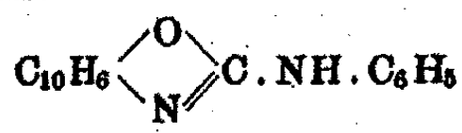
(Eingegangen am 11. December.)

Die Versuche, welche wir im Folgenden mittheilen wollen, schliessen sich an die Untersuchung des Einen von uns über den Verlauf der Reaction zwischen Schwefelkohlenstoff und Benzolazo-β-Naphtol [1]) an. In dieser Reaction war die Bildung zweier Anhydroverbindungen des α-Amido-β-naphtols:



Thiocarbamidonaphtol

und



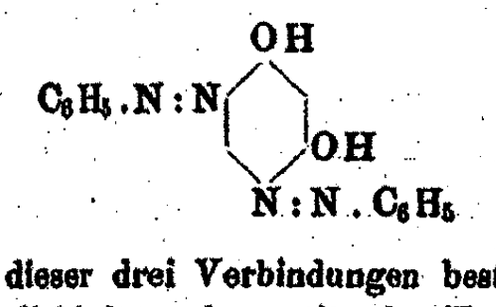
Carbanilamidonaphtol

[1]) Jacobson, diese Berichte XXI, 414.

beobachtet worden; ihre Entstehung wurde derart interpretirt, dass unter dem Einfluss des Schwefelkohlenstoffs eine Sprengung der Azogruppe:

angenommen wurde, welche die Bildung eines Senföls $C_{10}H_6<^{OH}_{N:CS}$ herbeiführt, das sich sofort zu der Anhydroverbindung $C_{10}H_6<^{O}_{N=}>C.SH$ umlagert. Von letzterer bleibt nur ein geringer Theil unverändert; der grössere Theil tritt mit dem vorher abgespaltenen Reste: $=N.C_6H_5$ wieder in Reaction, es entsteht unter Schwefelabscheidung das Carbanilamidonaphtol: $C_{10}H_6<^{O}_{N=}>C.NH.C_6H_5$.

Wir haben nun die Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs auf die Benzol-azo-derivate einiger anderer Phenole untersucht, welche die für einen analogen Reactionsverlauf nothwendige Bedingung — den Eingriff der Benzol-azo-gruppe in die Orthostellung zur Hydroxylgruppe — erfüllen. Zu dieser Prüfung diente uns das Benzol-azo-*p*-Kresol, das Benzol-azo-*ps*-Cumenol und endlich das symmetrische Benzol-disazo-resorcin, welch' letzteres die erforderliche Combination der Benzolazogruppe und Hydroxylgruppe zweimal enthält[1]):



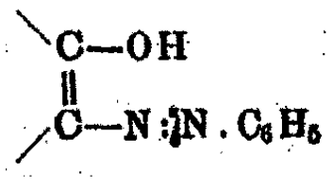
Bei der Auswahl dieser drei Verbindungen bestimmte uns einerseits ihre leichte Zugänglichkeit, andererseits der Umstand, dass eine derselben — das Cumenolderivat — mit dem Benzol-azo-β-naphtol die Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien gemein hat[2]), während die beiden anderen im Gegensatz dazu alkalilöslich sind und demnach vielleicht auch gegen Schwefelkohlenstoff sich andersartig verhalten konnten. Es wurde indess in allen Fällen eine Umsetzung erzielt, welche vollkommen dem am Benzol-azo-β-naphtol beobachteten Reactionsverlauf entsprach; und es verhalten sich demnach die alkalilöslichen Benzol-

[1]) Vergl. v. Kostanecki, diese Berichte XXI, 3115.

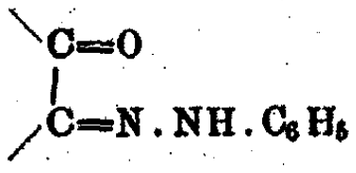
[2]) Vergl. Liebermann und v. Kostanecki, diese Berichte XVII, 885.

azo-derivate des *p*-Kresols und Resorcins gegen Schwefelkohlenstoff genau ebenso wie die in verdünnten Alkalien nicht löslichen Derivate des β-Naphtols und *ps*-Cumenols.

Alle diese bisher erwähnten Verbindungen entstehen durch Einwirkung von Diazobenzol auf Phenole, und sie sollten bei normalem Verlauf dieser Reaction die Atomgruppirung:



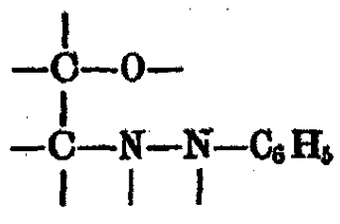
enthalten. Ob sie wirklich dementsprechend als Oxyazoverbindungen aufzufassen sind, ist indessen bekanntlich zweifelhaft. Die Unlöslichkeit in verdünnten Alkalien, welche einige von ihnen auszeichnet, scheint sogar jene Auffassung geradezu auszuschliessen. Diese Zweifel werden bestärkt durch die frappirende Aehnlichkeit der Eigenschaften, welche man an Verbindungen beobachtet, die ihrer Entstehung zufolge die isomere Atomgruppirung:



enthalten sollten, — an den Hydrazonen der Orthochinone. Jeder, der das Benzol-azo-β-naphtol und das Hydrazon des β-Naphtochinons in Händen hat, dürfte sich der Ansicht von Zincke und Bindewaldt[1]) zuneigen, dass diese beiden Verbindungen nur Stellungs-Isomere, nicht aber Angehörige verschiedener Körperklassen sind.

In Rücksicht auf diese Verhältnisse schien es uns von Interesse, die Schwefelkohlenstoff-Reaction auch bei den Hydrazinverbindungen einiger *Orthochinone zu* erproben. Wir wandten zu dem Versuche die Hydrazone des β-Naphtochinons und Phenanthrenchinons an und fanden, dass sie sich gegen Schwefelkohlenstoff völlig gleichartig verhalten, wie die erwähnten Phenolazoderivate.

Dieser Befund legt auf's Neue die Vermuthung nahe, dass die Bindungsverhältnisse des diesen Verbindungen gemeinsamen Complexes:

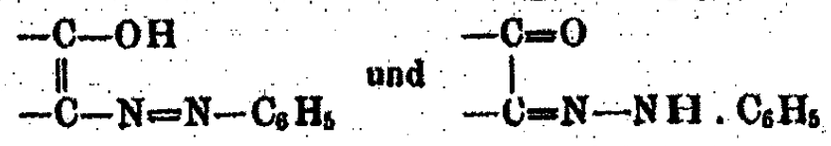


in allen Fällen die gleichen seien, obwohl bei normalem Verlauf ihrer

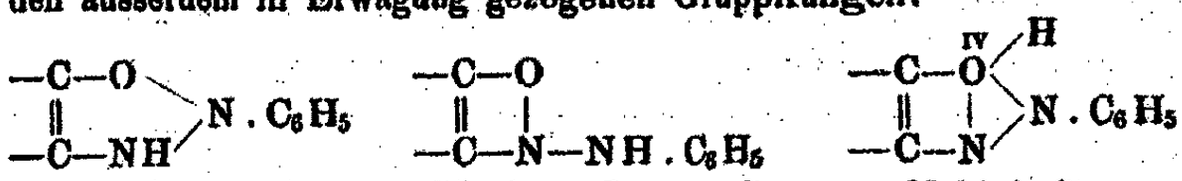
---

[1]) Diese Berichte XVII, 3032.

Bildungsreactionen die Phenolazoderivate einerseits und die Chinonhydrazone andererseits die verschiedenartigen Gruppen:



enthalten sollten. Wir möchten die Gleichartigkeit in dem Verhalten der aus andersartigen Reactionen hervorgehenden Verbindungen hervorheben, ohne indess die Schwefelkohlenstoff-Reaction zu einer Erörterung der Frage zu benutzen, welche von den schon erwähnten und den ausserdem in Erwägung gezogenen Gruppirungen:



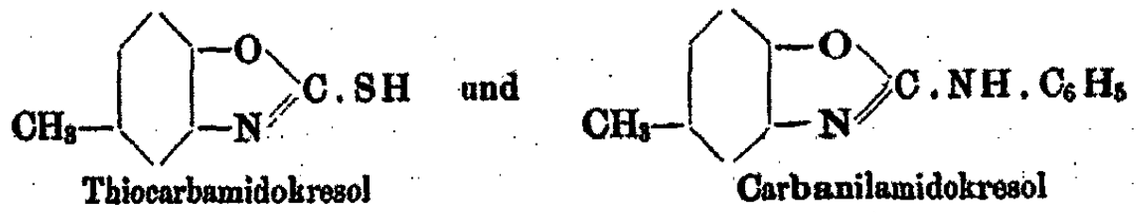
Liebermann [1]) Zincke u. Lawson [2]) Meldola [3])

als wirklich in den Molekülen der fraglichen Verbindungen bestehend anzunehmen sei. Die Reaction erfordert eine zu hohe Temperatur, um als Grundlage zur Auswahl zwischen diesen so subtile Bindungsunterschiede aufweisenden Formeln dienen zu können.

Vor der Beschreibung der in den einzelnen Fällen erhaltenen Reactionsproducte sei noch erwähnt, dass stets auf 1 Theil der Azoverbindung bezw. des Hydrazons 2—3 Theile Schwefelkohlenstoff zur Anwendung kamen. Bei allen Verbindungen, welche durch Eintritt einer Benzolazo- (bezw. Phenylhydrazin-) Gruppe entstehen, begann die Einwirkung erst oberhalb 190° und es erwies sich vortheilhaft, die Temperatur nicht über 210° zu steigern. Das durch Eintritt zweier Benzolazogruppen entstehende Resorcinderivat dagegen wurde schon bei 150—155° vollständig umgewandelt; die Reaction verlief indess hier bei Weitem nicht so glatt, wie in den übrigen Fällen. — Das Erhitzen der Reactionsröhren wurde in allen Fällen etwa 8 Stunden lang fortgesetzt.

I. Schwefelkohlenstoff und Benzol-azo-*p*-Kresol.

Die Reactionsröhren enthielten neben einer bräunlichen Lösung einen schmutzig gefärbten Krystallanschuss, welcher sich wieder als ein Gemisch der beiden Reactionsproducte:



Thiocarbamidokresol Carbanilamidokresol

[1]) Diese Berichte XVI, 2863.
[2]) Diese Berichte XX, 2903.
[3]) Philosophical Magaz. 1888, II, 411.

erwies. Die Verarbeitung war in diesem wie in den noch zu beschreibenden Beispielen im Allgemeinen die gleiche, wie sie für die Reaction mit dem Benzol-azo-β-naphtol angegeben ist. Die Ausbeute betrug etwa 20—30 pCt. an der schwefelhaltigen, etwa 50 pCt. an der schwefelfreien Verbindung — berechnet auf die angewendete Menge des Azokörpers.

Thiocarbamidokresol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, farblosen Kryställchen, welche unter dem Mikroskop als sternförmig angeordnete Nadeln erscheinen, schmilzt bei 216—217° und ist in Alkohol schon in der Kälte, in Eisessig und Benzol in der Wärme leicht löslich.

Ber. für C_8H_7NOS		Gefunden
N	8.48	8.36 pCt.
S	19.39	19.48 »

Verschiedene Versuche, die Verbindung, welche nach obiger Formel eine Sulfhydrylgruppe enthält, in das entsprechende Disulfür überzuführen, blieben erfolglos. Die alkalische Lösung giebt mit Kaliumferricyanid keinen Niederschlag, die alkoholische Lösung entfärbt nicht Jodlösung; die Einwirkung von Jod auf das mit ammoniakalisch-alkoholischer Silberlösung hergestellte Silbersalz regenerirte nur die ursprüngliche Verbindung; auch durch Behandlung des Natriumsalzes mit Jod in alkoholischer Lösung wurde nicht die Abscheidung eines Disulfürs erzielt.

Der negative Ausfall dieser Versuche musste dazu führen, auch die Constitution eines Oxytolylsenföls:

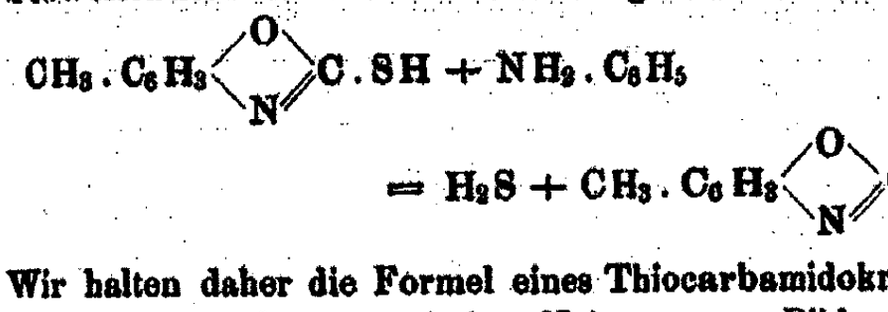
$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ N=CS \end{matrix}$$

für die Verbindung in Erwägung zu ziehen. In diesem Falle war in Anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher sonst Senföle aromatische Amine fixiren, zu erwarten, dass Anilin schon bei niederen Temperaturen unter Bildung des Thioharnstoffs:

$$CH_3 . C_6H_3 < \begin{matrix} OH \\ NH . CS . NH . C_6H_5 \end{matrix}$$

einwirken würde. Es zeigte sich indess, dass die Verbindung mit Anilin weder bei achttägigem Stehenlassen in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur, noch auch bei mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade reagirte. Als sie indess mit alkoholischer Anilinlösung im Rohr auf 180° erhitzt wurde, erfolgte — ebenso wie beim Thiocarbamidophenol und Thiocarbamidonaphtol und den weiter unten

in dieser Mittheilung besprochenen analogen Verbindungen — unter Schwefelwasserstoffaustritt die Bildung von Carbanilamidokresol:



Wir halten daher die Formel eines Thiocarbamidokresols für die Verbindung trotz der mangelnden Neigung zur Bildung eines Disulfürs für die richtige.

Carbanilamidokresol. Für die Reindarstellung dieser Verbindung konnte ein bequemerer Weg eingeschlagen werden als für die Reinigung des entsprechenden Naphtolderivats, da sie letzterem gegenüber eine grössere Basicität besitzt. Sie wurde dem Rohproducte durch Digestion mit warmer, mässig concentrirter Salzsäure entzogen; aus der salzsauren Lösung scheidet sie sich theilweise schon beim Erkalten (wohl als ein nicht luftbeständiges Chlorhydrat) ab, ein beträchtlicher Theil wird indess erst beim Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Ammoniak ausgefällt.

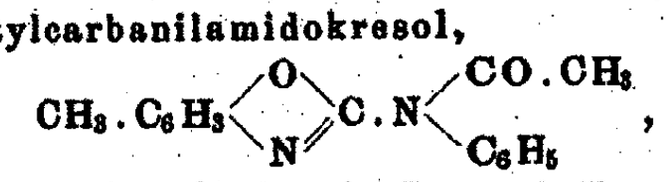
Aus verdünntem Alkohol krystallisirt, stellt diese Base lange farblose Nadeln dar; sie schmilzt bei 205—206° und löst sich leicht in heissem Alkohol, Eisessig und Benzol.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	75.00	74.71 pCt.
H	5.36	5.71 »
N	12.50	12.43 »

Ihr **Pikrat**, $C_{14}H_{12}N_2O$, $C_6H_3N_3O_7$, welches aus alkoholischer Lösung als schwerer krystallinischer, in Alkohol schwer löslicher Niederschlag ausfällt, schmilzt bei 216—217°.

	Berechnet	Gefunden
Pikrinsäure	50.55	50.61 pCt.
Basis	49.45	49.52 »
	100.00	100.13 pCt.

Das **Acetylcarbanilamidokresol**,

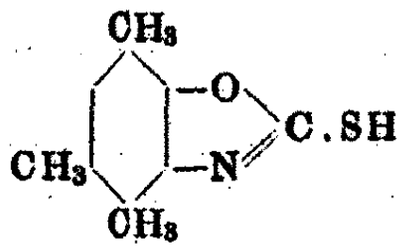


wurde durch einstündiges Kochen der Base mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhalten. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen glänzenden farblosen Nadeln und schmilzt bei 86—87°.

	Berechnet	Gefunden
C	72.18	71.82 pCt.
H	5.26	5.48 »
N	10.53	10.63 »

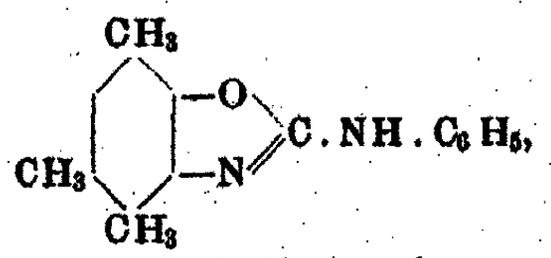
II. Schwefelkohlenstoff und Benzolazo-*ps*-cumenol.

Die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf das von Liebermann und v. Kostanecki beschriebene Benzolazo-*ps*-cumenol [1]) erzeugt die beiden Anhydroverbindungen:



Thiocarbamidocumenol,

und



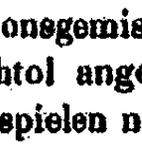
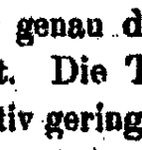
Carbanilamidocumenol.

Die Verarbeitung des Reactionsgemisches war genau die gleiche, wie sie für das Benzolazo-β-Naphtol angegeben ist. Die Thioverbindung, welche in den anderen Beispielen nur in relativ geringen Mengen erhalten wurde, bildet hier einen beträchtlichen Antheil der Reactionsproducte.

Es mag noch darauf hingewiesen werden, dass durch die Entstehung obiger Körper *zum ersten Mal* der Nachweis erbracht ist, dass das dem Benzolazo-*ps*-cumenol entsprechende Amidocumenol zur Bildung von Anhydroverbindungen befähigt und demnach ein Orthoderivat ist. Die freilich wohl schon bisher allgemein gemachte Annahme, dass auch bei dem *ps*-Cumenol die Benzolazogruppe, wie stets bei besetzter Parastellung, die Orthostellung zur Hydroxylgruppe aufsucht, erhält dadurch eine sichere Stütze.

Thiocarbamidocumenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Nadeln, schmilzt bei 252—253° und ist in kaltem Alkohol leicht, in Eisessig etwas schwerer löslich.

Ber. für $C_{10}H_{11}NSO$		Gefunden
N	7.26	7.24 pCt.
S	16.61	16.83 »

Das Disulfür, $(CH_3)_3.C_6H$  $C.S.S.C$  $C_6H(CH_3)_3$,

wurde durch Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Thiocarbamidocumenols in alkoholischer Lösung erhalten; die Abscheidung desselben beginnt sofort, doch ist es zweckmässig, zur Vollendung derselben das Gemisch 24 Stunden stehen zu lassen. Das Disulfür fällt in gelblichen, mikroskopischen Prismen aus; es ist selbst in heissem Alkohol fast unlöslich, leichter löslich in heissem Eisessig; Benzol und Chloroform lösen es schon in der Kälte. Aus letzterem Lösungsmittel kommt es in farblosen, prismatischen Krystallen heraus.

Der Schmelzpunkt liegt bei 150—151°.

---

[1]) Diese Berichte XVII, 886.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2S_2O_2$		Gefunden
N	7.31	7.29 pCt.
S	16.69	16.83 »

Dieses Disulfür zeigt eine ähnlich leichte Reducirbarkeit, wie sie der Eine von uns beim Disulfür des Phenylsulfurethans[1]) beobachtet hat. Kocht man es mit schwacher alkoholischer Kalilauge nur wenige Augenblicke auf, so geht es in Lösung und ist nun zu dem Kalisalz des Thiocarbamidocumenols reducirt; denn beim Verdünnen der Lösung mit Wasser tritt keine Trübung ein, auf Zusatz von Säuren aber scheidet sich jetzt das Thiocarbamidocumenol ab.

Carbanilamidocumenol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in glänzenden, farblosen, breiten Nadeln, aus Chloroform in Prismen. Es schmilzt bei 145°.

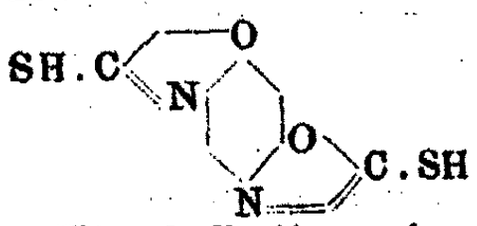
Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O$		Gefunden
C	76.12	76.05 pCt.
H	6.32	6.56 »
N	11.21	11.01 »

Das Pikrat, $C_{16}H_{16}N_2O, C_6H_3N_3O_7$, welches in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Alkohol zur Ausfällung und Reinigung der Base — in derselben Weise wie beim Carbanilamidonaphtol — benutzt wurde, bildet schöne, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 197—198°.

	Berechnet	Gefunden
Basis	52.40	52.55 pCt.
Pikrinsäure	47.60	47.54 »
	100.00	100.09 pCt.

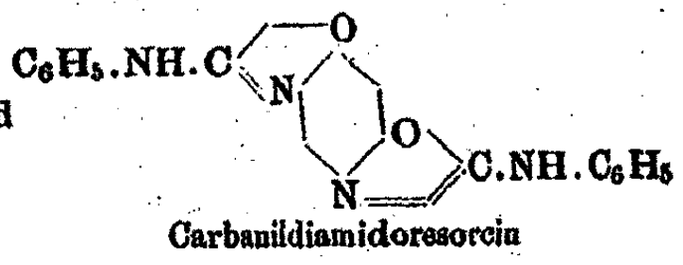
III. Schwefelkohlenstoff und symmetrisches Benzoldisazoresorcin.

Dass die Reaction in diesem Falle bei verhältnissmässig niederer Temperatur (150°—155°), aber weniger glatt als sonst verläuft, ist schon in der Einleitung hervorgehoben worden. Die Umsetzungsproducte zeigen keine Neigung zur Krystallisation; während die Reactionsröhren in allen anderen Fällen einen Krystallanschuss enthielten, fand sich hier neben der gelbbraunen Lösung nur ein dunkelgefärbter, an der Rohrwand fest anhaftender amorpher Absatz. Auch durch die weitere Reinigung konnten die complex constituirten Producte dieser Reaction:



Thiocarbodiamidoresorcin

und



Carbanildiamidoresorcin

[1]) Jacobson, diese Berichte XIX, 1813.

nicht in krystallisirter Form erhalten werden; sie wurden in amorphem Zustand analysirt.

Das Thiocarbodiamidoresorcin wurde dem Rohproduct durch Digestion mit verdünnter Natronlauge entzogen, durch oft wiederholtes Lösen in Alkali und Wiederfällen mit Mineralsäure, endlich durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt. Es wurde als amorphes, gelblich weisses Pulver erhalten, das bei etwa 250° sich zu schwärzen beginnt und gegen 270° unter Zersetzung schmilzt; in Alkohol und Eisessig ist es leicht löslich.

Ber. für $C_8H_4N_2S_2O_2$		Gefunden
S	28.57	28.64 pCt.
N	12.50	12.84 »

Das Vorliegen des Thiocarbodiamidoresorcins wird durch diese analytischen Zahlen ebenso wie durch das Verhalten der Substanz erwiesen. Mit alkoholischer Anilinlösung auf 180° erhitzt, lieferte sie unter Entbindung von Schwefelwasserstoff die unten beschriebene Carbanilverbindung; beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Jodlösung scheidet sich sofort das Disulfür als ein selbst in heissem Alkohol fast unlöslicher Niederschlag ab.

Das Carbanildiamidoresorcin konnte in Folge seiner verhältnissmässig erheblichen Basicität dem alkaliunlöslichen Theile des Rohproductes der Reaction durch heisse, mässig concentrirte Salzsäure entzogen werden. Es wurde durch mehrmaliges Lösen in Eisessig und Fällen mit Wasser gereinigt und als farbloses amorphes Pulver erhalten, das sich oberhalb 240° zu zersetzen beginnt und oberhalb 270° unter völliger Zersetzung schmilzt.

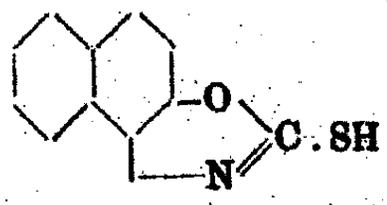
Ber. für $C_{20}H_{14}N_4O_2$		Gefunden
C	70.11	70.26 pCt.
H	4.10	4.40 »
N	16.42	16.21 »

Wie alle in den analogen Reactionen erhaltenen Carbanilverbindungen von Orthoamidophenolen, ist es durch die Eigenschaft charakterisirt, ein in Alkohol schwer lösliches Pikrat zu bilden. Dasselbe stellt einen hellgelben, voluminösen, amorphen Niederschlag dar und zersetzt sich oberhalb 240°. Da die Base die salzbildende Gruppe zweimal enthält, so war vorauszusehen, dass ein Molekül derselben mit zwei Molekülen Pikrinsäure zusammentreten würde; die Analyse bestätigte die Formel $C_{20}H_{14}N_4O_2$, $2C_6H_3N_3O_7$.

	Berechnet	Gefunden
Basis	42.76	42.86 pCt.
Pikrinsäure	57.24	57.20 »
	100.00	100.06 pCt.

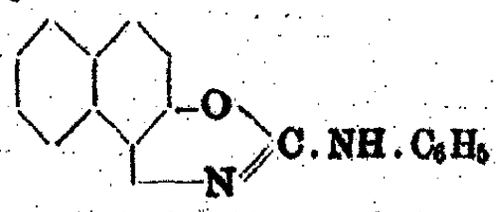
IV. Schwefelkohlenstoff und β-Naphtochinonhydrazon.

Die Reaction bot bei der Anwendung auf diese Verbindung genau das gleiche Bild wie bei ihrer Durchführung an dem isomeren Benzolazo-β-naphtol. Es entstehen in beiden Fällen die Anhydroverbindungen der entsprechenden Amidonaphtole in fast denselben Mengenverhältnissen. Da nun das Benzolazo-β-Naphtol durch Reduction das α-Amido-β-naphtol, das Hydrazon des β-Naphtochinons dagegen das β-Amido-α-Naphtol[1]) liefert, so sind die früher beschriebenen Umsetzungsproducte des Benzolazo-β-Naphtols durch die Formeln:



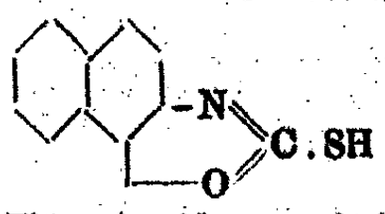
Thiocarbamido-β-naphtol.

und



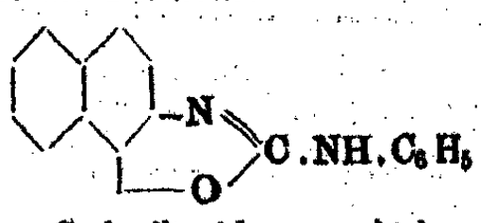
Carbanilamido-β-naphtol.

auszudrücken, während den isomeren, jetzt zu beschreibenden Reactionsproducten des Naphtochinonhydrazons die Formeln:



Thiocarbamido-α-naphtol

und



Carbanilamido-α-naphtol

zukommen.

Das Thiocarbamido-α-naphtol krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen farblosen Nadeln, schmilzt unter Zersetzung bei 259—260° und ist in warmem Alkohol, Eisessig und Benzol leicht löslich.

Ber. für $C_{11}H_7ONS$		Gefunden
S	15.94	16.01 pCt.
N	6.98	6.95 »

Aus der alkalischen Lösung scheidet Kaliumferricyanid das Disulfür als krystallinischen, in Alkohol sehr schwer löslichen Niederschlag ab.

Carbanilamido-α-naphtol wurde durch Vermittlung seines Pikrats, dann durch mehrfache Krystallisation aus verdünnter Essigsäure gereinigt und endlich aus Chloroform in farblosen Nädelchen erhalten. Es schmilzt bei 232—233° und ist in Eisessig, Alkohol und Benzol leicht löslich.

Ber. für $C_{17}H_{12}N_2O$		Gefunden
C	78.45	78.31 pCt.
H	4.62	4.79 »
N	10.76	10.87 »

[1]) Zincke und Rathgen, diese Berichte XIX, 2483.

Das Pikrat, $C_{17}H_{12}N_2O, C_6H_3N_3O_7$, bildet einen schweren, aus *mikroskopischen Prismen bestehenden Niederschlag* und schmilzt bei 213—214°.

	Berechnet	Gefunden
Basis	53.16	53.44 pCt.
Pikrinsäure	46.84	46.67 »
	100.00	100.11 pCt.

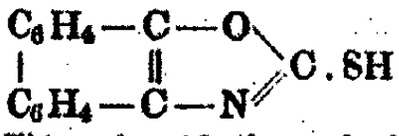
Acetylcarbanilamido-α-naphtol, $C_{10}H_6 \begin{cases} N \\ O \end{cases} C \cdot N \begin{cases} CO \cdot CH_3 \\ C_6H_5 \end{cases}$,

krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen, mattglänzenden, schmalen Tafeln und schmilzt bei 104—105°.

	Berechnet	Gefunden
C	75.48	75.35 pCt.
H	4.65	4.83 »
N	9.30	9.54 »

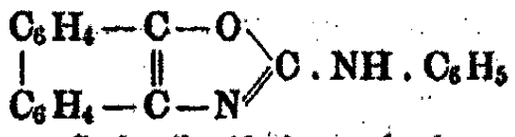
V. Schwefelkohlenstoff und Phenanthrenchinonhydrazon.

Die Producte dieser Reaction:



Thiocarbamidophenanthrol

und



Carbanilamidophenanthrol

können aus dem Reactionsgemisch in derselben Weise isolirt werden, wie die analogen Verbindungen in den übrigen Fällen.

Die Carbanilverbindung, zu deren Reinigung sich wieder die Umwandlung in das Pikrat als vortheilhaft erwies, wurde in sehr reicher, die schwefelhaltige Verbindung nur in äusserst geringer Menge erhalten. Erwähnt muss ferner werden, dass in diesem Falle noch ein anderes Reactionsproduct sich in unbedeutender Quantität bildet, welches sich durch seine Schwerlöslichkeit in heissem Alkohol und Eisessig leicht von obigen Verbindungen trennen lässt. Kocht man den in den Reactionsröhren abgeschiedenen Krystallanschuss mit Alkohol aus, so bleibt es ungelöst zurück, es löst sich leicht in heissem Xylol und scheidet sich daraus beim Erkalten in hübschen, schwach gelb gefärbten Kryställchen aus. Die Verbindung ist schwefelfrei; sie schmilzt erst oberhalb der Thermometergrenze; ihre Analyse lieferte die Zahlen: 84.10 pCt. C, 4.32 pCt. H und 3.70 pCt. N, aus welchen sich die Formel $C_{28}H_{17}NO_2$ (berechnet 84.16 pCt. C, 4.27 pCt. H und 3.52 pCt. N) ableiten lässt. Eine Bestätigung derselben durch eine nähere Untersuchung musste wegen der geringen verfügbaren Quantität unterbleiben; immerhin darf aus dem Analysenresultat gefolgert

werden, dass mindestens 2 Moleküle Phenanthrenchinon an der Bildung dieser Verbindung sich betheiligen.

Das Thiocarbamidophenanthrol bildet sich, wie bereits erwähnt, nur in sehr geringen Mengen. Da es wenig Neigung zur Krystallisation zeigte, so wurde es zur Vermeidung von Substanzverlust nach mehrmaligem Umlösen in Alkali und Fällen mit Säure nur noch einmal in Alkohol gelöst, mit Wasser wieder gefällt und direct, obwohl ein amorphes farbloses Pulver darstellend, der Schwefelbestimmung unterworfen.

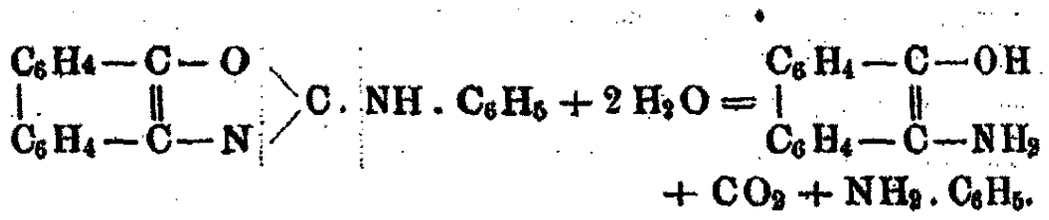
	Ber. für $C_{15}H_9NSO$	Gefunden
S	12.76	12.82 pCt.

Durch einige Reactionen konnte an dem Rest der in Alkohol und Eisessig leicht löslichen Substanz noch ein analoges chemisches Verhalten, wie an den übrigen Thiocarbamidophenolen constatirt werden. Beim Erhitzen mit alkoholischer Anilinlösung auf 180° fand unter Schwefelwasserstoff-Entwicklung Bildung des Carbanilamidophenanthrols statt. In der alkalischen Lösung erzeugt Kaliumferricyanid einen Niederschlag, der sich unter dem Mikroskop als aus büschelförmig angeordneten Nadeln bestehend erweist, offenbar das entsprechende Disulfür.

Carbanilamidophenanthrol wurde aus Eisessig in schwach gelblich gefärbten, zu Rosetten angeordneten Nadeln erhalten. Es schmilzt bei 192—193° und ist in Alkohol und Benzol leicht, in Eisessig schwerer löslich.

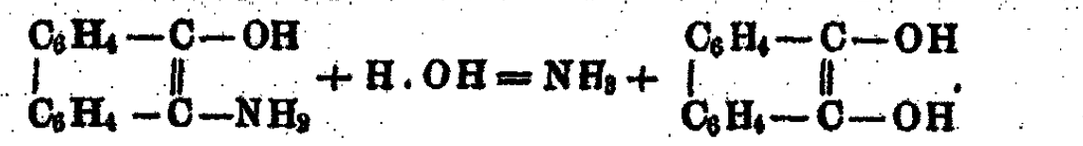
	Ber. für $C_{21}H_{14}N_2O$	Gefunden
C	81.25	81.19 pCt.
H	4.52	4.64 »
N	9.06	9.17 »

Zur Bestätigung der Constitution wurden einige Spaltungsversuche angestellt; es war ein Zerfall in Anilin, Kohlensäure und Amidophenanthrol zu erwarten.



Durch Erhitzen mit verdünnten Säuren auf 180° wurde zwar reichlich Anilin abgespalten, aber der grösste Theil der Substanz verharzte. Eine glatte Spaltung wurde dagegen beim Erhitzen mit starkem alkoholischen Kali auf 190—195° erzielt; als Producte derselben wurden Anilin und Hydrophenanthrenchinon constatirt; das wohl primär

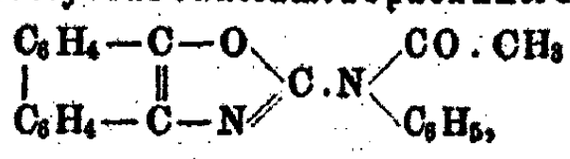
gebildete Amidophenanthrol wird demnach durch das Alkali gleich weiter in Ammoniak und Hydrophenanthrenchinon zerlegt.



Das Pikrat des Carbanilamidophenanthrols $C_{21}H_{14}N_2O$, $C_6H_3N_3O_7$ ist ein aus mikroskopischen prismatischen Krystallen bestehender Niederschlag und schmilzt unter Dunkelfärbung bei 235—236°.

	Berechnet	Gefunden
Basis	57.51	57.33 pCt.
Pikrinsäure	42.49	42.44 »
	100.00	99.77 pCt.

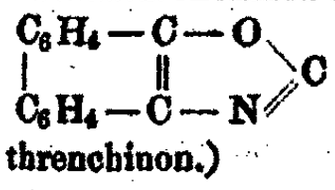
Acetylcarbanilamidophenantrol,



krystallisirt aus Alkohol in farblosen Blättchen und schmilzt bei 163—164°.

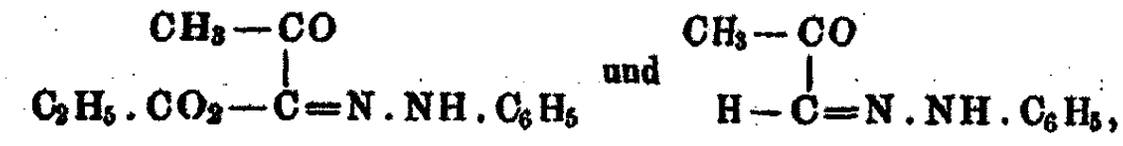
	Berechnet	Gefunden
C	78.37	78.25 pCt.
H	4.56	4.68 »
N	7.98	7.99 »

Die beschriebenen Verbindungen stehen als Derivate des Amidophenanthrols den Körpern nahe, welche Japp und Wilcock[1]) bei der Einwirkung von Aldehyden in Gegenwart von Ammoniak auf Phenanthrenchinon erhalten haben, z. B. dem Benzenylamidophenanthrol,



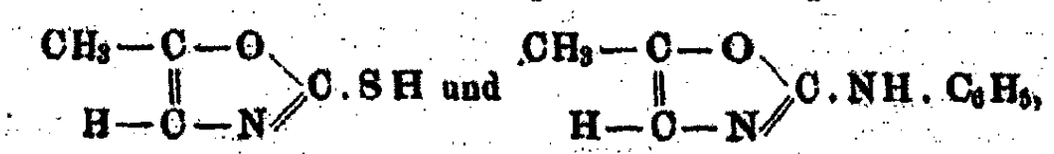
(aus Benzaldehyd, Ammoniak und Phenanthrenchinon.)

Nachdem sich die Hydrazone der Orthochinone als einer glatten Umwandlung durch Schwefelkohlenstoff fähig gezeigt hatten, lag es nahe, die sogenannten gemischten Azoverbindungen, welche neuerdings als Hydrazone von Orthodiketonen bezw. Ketoaldehyden erkannt sind, wie den Benzolazoacetessigester und das Benzolazoaceton:



[1]) Journ. Soc. 37, 668; 39, 225.

der Einwirkung desselben Agens zu unterwerfen. Bei analogem Reactionsverlauf war die Entstehung von Derivaten des Oxazols, z. B. aus Benzolazoaceton die Entstehung der Verbindungen:



zu erwarten. In diesen Fällen aber konnte bei der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs nicht eine solche Umsetzung constatirt werden. Der Benzolazoacetessigester blieb selbst bei 220° durch Schwefelkohlenstoff fast unverändert; das Benzolazoaceton reagirte zwar bei niederen Temperaturen (schon zwischen 140 und 150°), aber aus dem harzigen Reactionsproducte konnten nicht Verbindungen obiger Zusammensetzung isolirt werden.

Die Beobachtung der im Vorstehenden an mehreren Beispielen erörterten Reaction hat noch zu einigen weiteren Versuchen Anregung gegeben. Es wurden Para-Oxyazoverbindungen, wie Oxyazobenzol und Benzol-α-Naphtol, der Einwirkung des Schwefelkohlenstoffs ausgesetzt; auch diese Verbindungen werden beim Erhitzen mit Schwefelkohlenstoff auf 150—200° völlig verändert, aber die harzige Beschaffenheit der Reactionsproducte hat von einer näheren Untersuchung der Umsetzung abgeschreckt.

Die Azokohlenwasserstoffe sind gegen Schwefelkohlenstoff bedeutend beständiger als die Oxyazoverbindungen. Das Azobenzol wird noch bei 250° von Schwefelkohlenstoff nicht verändert, es bedarf längeren Erhitzens auf 280—300°, um eine Umsetzung zu erzielen. Dann aber verläuft dieselbe ziemlich glatt, es entsteht in reichlicher Menge die von A. W. v. Hofmann [1]) beschriebene Verbindung:

Ueber diesen eigenthümlichen Process sollen demnächst eingehendere Mittheilungen gemacht werden.

---

[1]) Diese Berichte XX, 1789.

575. James Walker: Notiz über die Analyse organischer Kupferverbindungen.

Die Kupferbestimmung bei den Kupfersalzen der β-Diketone und ähnlicher die Gruppe $-CO-CH_2-CO-$ enthaltenden säureartigen Verbindungen ist bekanntlich mit einigen Schwierigkeiten verknüpft. Die Schwierigkeit rührt hauptsächlich daher, dass diese Kupferverbindungen etwas flüchtig sind und somit nicht für sich allein (selbst im Sauerstoffstrom) geglüht werden können, ohne Verlust an Kupfer zu erleiden. Andererseits lassen sie sich grösstentheils mit Salpetersäure an der Luft nicht oxydiren, weil hierbei Explosionen leicht stattfinden, welche nur in umständlicher Weise zu vermeiden sind[1]). Auch führt die Oxydation durch dasselbe Mittel in zugeschmolzenen Röhren häufig zu sehr unbefriedigenden Resultaten. Daher dürfte die Mittheilung einer allgemein anwendbaren Methode für solche Verbindungen nicht ohne Nutzen bleiben.

Die Methode besteht nämlich darin, dass man die Zersetzung gerade wie in der anorganischen Chemie durch Schwefelwasserstoff bewerkstelligt. Am leichtesten und bequemsten verfährt man so, dass eine abgewogene Menge der Kupferverbindung in einen Rose'schen Tiegel hineingebracht und der Wirkung eines Schwefelwasserstoffstromes ausgesetzt wird. Die Zersetzung findet schon in der Kälte statt und darf nach Verlauf von 15—20 Minuten als vollendet betrachtet werden. Man erwärmt dann gelinde unter fortdauerndem Durchleiten des Schwefelwasserstoffstroms, um das frei gewordene Keton (resp. dessen etwaige Zersetzungsproducte) zu verflüchtigen. Nachdem dies stattgefunden, bleibt in dem Tiegel nur Kupfersulfid zurück. Um diese Verbindung in eine wägbare Gestalt überzuführen, leitet man Wasserstoff aus einem auch mit dem Tiegel mittelst eines T-Rohres in Verbindung stehenden Entwicklungsapparat hindurch, unterbricht erst dann den Schwefelwasserstoffstrom und glüht bis zu constantem Gewicht. Wenn man eine halbe Stunde lang geglüht hat, so darf man annehmen, dass die Reduction zu Kupfersulfür bei nicht zu grossen Substanzmengen vervollständigt ist. Natürlich lässt man im Wasserstoffstrom erkalten. Ein Versuch dauert in der Regel anderthalb Stunden.

Folgende Zahlen mögen als experimentelle Belege dienen:

a) Kupfersalz des Acetonoxaläthylesters, $C_{14}H_{18}O_8Cu$.

I. 0.4555 g Substanz gaben 0.0967 g Cu_2S.

II. 0.2790 g Substanz gaben 0.0591 g Cu_2S.

---

[1]) Vergl. E. F. Ehrhardt, Zur Kenntniss der β-Diketone, S. 20. Inaug.-Diss. München 1889.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Cu	16.80	16.95	16.91 pCt.

b) Kupfersalz des Benzoylacetons, $C_{20}H_{18}O_4Cu$.

I. 0.2205 g Substanz gaben 0.0457 g Cu_2S.

II. 0.2044 g Substanz gaben 0.0424 g Cu_2S.

	Berechnet	Gefunden I.	II.
Cu	16.45	16.55	16.56 pCt.

c) Kupfersalz des Acetylacetons, $C_{10}H_{14}O_4Cu$.

Zum Vergleich theile ich hier die Zahlen mit, welche ich für die nach dem Claisen-Ehrhardt'schen Verfahren[1]) bereitete Substanz erhalten habe, 1. ohne Umkrystallisation, 2. nach einmaliger, 3. nach zweimaliger Umkrystallisation aus Benzol.

1. { I. 0.3829 g Substanz gaben 0.1073 g Cu_2S.
   { II. 0.3250 g Substanz gaben 0.0913 g Cu_2S.
2. { III. 0.1640 g Substanz gaben 0.0486 g Cu_2S.
   { IV. 0.2132 g Substanz gaben 0.0634 g Cu_2S.
3. { V. 0.2014 g Substanz gaben 0.0611 g Cu_2S.
   { VI. 0.2103 g Substanz gaben 0.0640 g Cu_2S.

	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	Berechnet
Cu	22.38	22.43	23.66	23.74	24.22	24.30	24.25 pCt.

Die von mir analysirten Präparate verdanke ich der Güte meines Freundes Hrn. Dr. A. Smith.

Edinburg. Universitätslaboratorium.

---

576. B. Rayman und O. Pohl: Ueber Rhamnodiazin.

(Eingegangen am 12. December.)

In diesen Berichten XXII, 304 haben wir eine Verbindung beschrieben, $C_{18}H_{32}O_8N_2$, welche durch die Einwirkung von Ammoniak (2 Moleküle) auf eine methylalkoholische Lösung von Acetessigäther (2 Moleküle) und Rhamnose (1 Molekül) bei gewöhnlicher Temperatur entsteht, und die vorläufig Rhamnodiazin benannt wurde. Diese Verbindung entsteht immer, welches auch die Verhältnisse der reagirenden Körper sein mögen, unter den angegebenen Verhältnissen erhält man sie sofort rein.

[1]) Diese Berichte XXII, 1009.

Durch Einwirkung von Jodmethyl in methylalkoholischer Lösung wird die Substanz zerstört, es bilden sich Methylamin und braune, amorphe Massen.

Durch Eisessig wird Rhamnose abgespalten, man erhält sie krystallinisch.

Löst man diesen Körper in absolutem Alkohol und setzt eine alkoholische Lösung von Chlorwasserstoff (1 : 2 Moleküle) zu, so beginnen sich nach einiger Zeit bei gewöhnlicher Temperatur Krystalle abzuscheiden. Dieselben stellen harte Prismen dar, enthalten aber ein wenig Salmiak, von dem man sie nicht leicht trennen konnte. Sie wurden in diesem Zustande analysirt.

I. 0.3627 g Substanz = 0.2582 g Chlorsilber = 0.06385 g Chlor = 17.6 pCt. Chlor.

II. 0.3565 g Substanz = 0.2587 g Chlorsilber = 0.06273 g Chlor = 17.5 pCt. Chlor.

III. 0.4210 g Substanz = 0.3004 g Chlorsilber = 0.07428 g Chlor = 17.6 pCt. Chlor.

IV. 0.2012 g gaben bei 19° C. 735.8 mm Druck 12.5 ccm Stickstoff = 0.01384 g Stickstoff = 6.88 pCt. Stickstoff.

Die Elementaranalysen (theilweise auch nach Messinger) ergaben 39—40 pCt. Kohlenstoff und 6.1—6.2 pCt. Wasserstoff.

	Gefunden	Ber. für $C_{14}H_{22}N_2O_7 . 2HCl$
C	39.40	41.68 pCt.
H	6.1	5.95 »
N	6.88	6.94 »
Cl	17.6	17.64 »

Wenngleich die Zahlen für den Kohlenstoff schlecht übereinstimmen, schreiben wir den Krystallen in Anbetracht ihrer leichten Zersetzbarkeit dennoch die obige Formel zu und leiten sie nach folgender Gleichung ab:

$$C_{18}H_{32}N_2O_9 - C_4H_{10}O = C_{14}H_{22}N_2O_7.$$

Mit Platinchlorid gelang es nicht, ein Doppelsalz herzustellen, die ausgeschiedenen Krystalle ergaben 43.8 pCt. Platin, waren also reiner Platinsalmiak.

In dieser Verbindung lässt sich nicht einmal 1 Molekül Ammoniak durch primäre Amine ersetzen. Lässt man die Rhamnose mit Aminen und Acetessigäther (1 : 2 Moleküle) in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur reagiren, so bilden sich Rhamnosamine mit Anilin, Toluidin, β-Naphtylamin und Imidocrotonsäureäther. Der β-Naphtyl-β-imidocrotonsäureäther wurde analysirt.

Lässt man auf Rhamnose und Acetessigäther Ammoniak und Phenylamin reagiren, so bildet sich ausserdem noch das Rhamnodiazin.

Aus allem geht hervor, dass das Rhamnoseradical nicht fest gebunden ist, und dass die Stickstoffatome keineswegs Glieder einer ringförmigen Verknüpfung sind.

Diese Reaction ist keine andere, als wir sie von Aldehyden gewohnt sind, und wir haben selbst eine Reihe von Aldehyden mit 2 Molekülen Ammoniak und Acetessigäther reagiren lassen. Man erhält nur Hydrolutidinderivate. Nur eine Reaction ist mit dieser analog, wie es scheint, die Lepetit'sche Verbindung, $C_{19}H_{20}N_4O_5$, welche aus *o*-Nitrobenzaldehyd, Ammoniak und Acetessigäther entsteht. Wir können die Resultate Lepetit's bestätigen, seine Verbindung ist unbeständig gegen Säuren, bei Einwirkung von Chlorwasserstoff wird Salmiak gebildet und *o*-Nitrobenzaldehyd wird regenerirt. Das *m*-Nitrobenzaldehyd schliesst sich mit denselben Reagentien zu einem Hydrolutidinderivate.

Unsere Verbindung ist $C_5H_{11}O_4 . CH\left(N : C<\begin{matrix}CH_3\\CH_2 . CO_2C_2H_5\end{matrix}\right)_2$ also Rhamnos-β-diimidobuttersäureäthyläther, und ist analog zusammengesetzt wie die Verbindungen der aromatischen Aldehyde mit Amiden.

---

577. Chr. Schmidt: Einwirkung von Phtalimidkalium auf einige sauerstoffhaltige Halogenverbindungen.

(Eingegangen am 12. December.)

[Aus dem I. Berl. Univ.-Laborat. No. DCCLXXVII.]

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. Gabriel habe ich die nachstehend beschriebene Untersuchung ausgeführt, welche eine Fortsetzung der Arbeit Gödeckemeyer's [1]) bildet.

1. *m*-Nitrophenacylbromid und Phtalimidkalium.

Moleculare Mengen *m*-Nitrophenacylbromid, welches nach der Vorschrift von Hunnius [2]) durch Nitriren von Phenacylbromid [3]) bereitet war, und Phtalimidkalium werden innig zusammengerieben und unter Ausschluss von Feuchtigkeit im Wasserbad erwärmt. Eine Reaction findet schon bei etwa 70° statt; zur Vollendung derselben

[1]) Diese Berichte XXI, 2684.

[2]) Diese Berichte X, 2008.

[3]) Bromacetophenon lässt sich vorzüglich aus Petroläther umkrystallisiren.

wurde noch eine Stunde lang auf 100° weiter erhitzt. Durch Auskochen mit Wasser entfernt man aus dem Bromproduct Bromkalium und etwas Phtalimid und erhält dann durch Umkrystallisiren aus heissem Eisessig in beiderseitig zugespitzten Kryställchen vom Schmelzpunkt 204° das

m-Nitrophenacylphtalimid, $C_8H_4O_2:N.CH_2.COC_6H_4NO_2$.

	Berechnet	Gefunden
C	61.94	61.88 pCt.
H	3.23	3.43 »

Der Körper ist sehr schwer löslich in Alkohol und kaltem Eisessig. Salzsäure (welche auch Acetophenon bei höherer Temperatur angreift) kann zur Spaltung desselben nicht verwendet werden. Von kochender wässriger Kalilauge wird die Verbindung überhaupt nicht angegriffen; die Versuche, aus der Verbindung das *m*-Nitro-Amidoacetophenon zu gewinnen, wurden deshalb abgebrochen.

2. Brompropiophenon und Phtalimidkalium.

Propiophenon wurde dargestellt nach der Claus-Wollner'schen Methode [1]) aus Benzol und Propionylchlorid mit Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff. Das verwendete Aluminiumchlorid bildete grössere Krystalle; pulveriges Chlorid wirkt energischer und scheint vortheilhafter. Ich erhielt nach dem Rectificiren des Productes 50 pCt. der zu erwartenden Menge des Ketons als farbloses Oel von lieblichem, rein aromatischem Geruch, das bei 215—216° (uncorr.) siedet, bei niedriger Temperatur erstarrt und bei ca. 20° schmilzt [2]).

Ein Amido-Propiophenon herzustellen, welches die Amidogruppe in der Seitenkette enthielt, hat vor Kurzem Gudemann [3]) vergeblich versucht, indem er das Oxim, $C_6H_5.COC(NOH)CH_3$, reducirte. Ein solches resp. ähnliches Amin lässt sich aber aus einem Brompropiophenon und Phtalimidkalium bereiten, wie im Folgenden gezeigt werden soll.

---

[1]) Pampel und G. Schmidt, diese Berichte XIX, 2896; Claus und Wollner, diese Berichte XVIII, 1856.

[2]) Zur Darstellung des Isobutyrophenons, $C_6H_5CO.CH(CH_3)_2$, welches Popow aus den erforderlichen Kalksalzen und Rattner (Inaug.-Diss. Göttingen 1888, pag. 8) aus Isobutyrylchlorid, Aluminiumchlorid und überschüssigem Benzol bereitet haben, empfiehlt es sich, 6 Th. Aluminiumchlorid, 5 Th. Benzol und 4.5 Th. *i*-Butyrylchlorid in Schwefelkohlenstoff gelöst anzuwenden. Hierbei werden 30 bis 40 pCt. des Ketons vom Siedepunkt 217° erhalten:

Ber. für $C_{10}H_{12}O$	Gefunden
C 81.08	80.74 pCt.
H 8.11	8.35 »

[3]) Diese Berichte XXII, 562.

Die Bromirung des Propiophenons wurde zuerst nach Pampel's [1]) Vorschrift in Schwefelkohlenstoff vorgenommen, doch erwies sich das so entstandene dunkle Oel unbrauchbar für die beabsichtigten Umsetzungen. Man erhält das Bromid dagegen auf folgende Weise in genügend reinem Zustande.

Zu der Lösung des Propiophenons in Eisessig wird ein Molekül Brom gegeben, die dunkelrothe Lösung tüchtig durchgeschüttelt und eine halbe Stunde stehen gelassen. Tritt die Reaction nicht von selbst ein, so regt man sie durch kurzes Eintauchen des Gefässes in warmes Wasser an. Die Flüssigkeit stösst langsam und gleich darauf heftiger Bromwasserstoff aus, während die Farbe des Broms fast momentan verschwindet. Man giesst alsdann sofort unter lebhaftem Umrühren in viel kaltes Wasser. Das Bromid sinkt als schweres, farbloses Oel zu Boden und wird durch Auswaschen mit verdünnter Sodalösung und Wasser gereinigt. Es erstarrt bei 0° zu einer harten, weissen Krystallmasse. Aus Aether erhält man sie bei niederer Temperatur in sechsseitigen Tafeln. Der Dampf der Substanz greift die Schleimhäute der Augen und der Nase aufs Heftigste an. Die Analyse ergab zu wenig Brom, da das Product nachweisbar eine kleine Menge Propiophenon enthielt, welche indess bei der folgenden Operation keine Nachtheile mit sich führt.

Gleiche Moleküle Brompropiophenon und Phtalimidkalium werden im Kolben mit Luftkühlrohr in einem Oelbade erwärmt und tüchtig durcheinander geschüttelt. Bei 160—170° findet Einwirkung statt, die Blättchen des Kaliumsalzes verschwinden, und man hat, nachdem nochmals kräftig geschüttelt und kurze Zeit erwärmt worden, eine gleichmässige, zähflüssige, gelblichbraune Masse, die beim Erkalten erstarrt. Diese wird mit warmem Alkohol aufgenommen, wodurch Bromkalium zurückbleibt. Den Alkohol verjagt man und kocht den Rückstand mit Wasser aus, wodurch etwas vorhandenes Phtalimid in die heisse Lösung geht. Das in Wasser unlösliche, in der Hitze geschmolzene Product erhält man aus Alkohol in schönen, grossen Prismen vom Schmelzpunkt 85°. Auch in heissem Aether löst es sich leicht. Es ist

Phtalimidopropiophenon, $C_6H_5.CO.C_2H_4.N:C_8H_4O_2$.

	Ber. für $C_{17}H_{13}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.	
C	73.12	72.56	—	—	pCt.
H	4.66	5.00	—	—	»
N	5.02	—	5.62	5.66	»

Der Körper löst sich beim Erwärmen mit ein Molekül Kali in wässriger oder alkoholischer Lösung auf, wobei das Kaliumsalz der

[1]) Diese Berichte XIX, 2897.

entsprechenden Phtalaminsäure entsteht. Nach genügender Verdünnung werden aus dieser Lösung durch verdünnte Salzsäure feine Nadeln einer Säure vom Schmelzpunkt 140° niedergeschlagen, während dieselbe aus concentrirterer Lösung zunächst als plastische Masse ausfällt, welche bald fest und krystallinisch wird. Die neue Säure hat die Formel

$$C_6H_5 . CO . C_2H_4 . NHCO . C_6H_4 . CO_2H.$$

	Ber. für $C_{17}H_{15}NO_4$	Gefunden I.	II.	
C	68.68	68.00	—	pCt.
H	5.05	5.31	—	»
N	4.71	—	4.90	»

Durch Erwärmen mit Alkohol wird die Säure gelöst, wobei sie theilweise unter Wasserverlust in das Imid übergeht; dieselbe Umwandlung erleidet sie auch, wenn man sie 2 Tage auf 100° erhitzt, wobei gleichzeitig eine harzige, aromatisch riechende Substanz in geringer Menge auftritt.

Die Lösung des Ammoniaksalzes der Säure hinterlässt im Vacuum einen farblosen Syrup, dessen Lösung in wenig Wasser sich bei weiterem Wasserzusatz zuerst trübt. Die neutrale Lösung giebt mit Kupferoxydsalz einen hellblauen Niederschlag, der in viel Wasser löslich ist und beim Erwärmen mit Wasser zu einem grünen Harze schmilzt. Mit Bleisalz entsteht ein weisser, mit Eisenoxydsalz ein hellbrauner Niederschlag.

Das Silbersalz entsteht als weisse voluminöse Fällung, löslich in Wasser und Alkohol. Es kann in der Wärme nicht unzersetzt getrocknet werden. Im Vacuum bis zur Constanz getrocknet, enthielt es 26.96 pCt. Silber: $C_6H_5CO\,C_2H_4NHCO\,C_6H_4COOAg$ fordert 26.73 pCt. Im Exsiccator getrocknet, enthielt das Salz 25.73 pCt. Silber, was dem genannten Salze plus 1 aq entspricht (ber. 25.83 pCt.).

Beim langsamen Erhitzen im Tiegel giebt das Silbersalz ein geringes Sublimat leichter, federartiger Kryställchen, welche sich als Phtalimid erwiesen.

Amidopropiophenon, $C_6H_5CO\,C_2H_4NH_2$. Durch einstündiges Kochen mit concentrirter Salzsäure wird die Propiophenonphtalaminsäure zerlegt in Phtalsäure und das genannte Amin. Daneben bildet sich ein schwarzes Harz, in welchem etwas zurückgebildetes Propiophenonphtalimid enthalten ist.

Die Lösung des Aminchlorhydrates wird kalt von der ausgeschiedenen Phtalsäure abfiltrirt, zur Trockne verdampft, der Rückstand in wenig kaltem Wasser aufgenommen, wobei die Phtalsäure vollständig zurückbleibt. Es ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Krystallisirt erhält man es, wenn eine Lösung in absolutem Alkohol mit absolutem Aether gefällt wird. Im Vacuum über Kalk und

Schwefelsäure getrocknet, ergab das Chlorhydrat 19.65 pCt. Chlor, die Formel $C_6H_5.CO.C_2H_4.NH_2,HCl$. erfordert 19.14 pCt.

Das Pikrat, gelbe Nadeln, bräunt sich schon bei 140°, schmilzt und wird schwarz bei 160°, zeigt lebhafte Gasentwickelung bei 170°. Eine Stickstoffbestimmung ergab 15.15 pCt. Stickstoff, die Formel $C_6H_5COC_2H_4NH_2, C_6H_2(NO_2)_3OH$ fordert 14.82 pCt.

Wird alkoholische Platinchloridlösung zu einer Lösung des salzsauren Amins in Alkohol gegeben, von einer zunächst entstehenden Trübung rasch abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum etwas eingeengt, so scheiden sich schöne, orangerothe Krystalle aus, die, mit Alkohol gewaschen und gepulvert, im Vacuum zur Gewichtsconstanz getrocknet wurden.

Die Analyse ergab:

Pt 27.69 pCt.; 27.56 pCt.

$(C_6H_5CO.C_2H_4.NH_2HCl)_2PtCl_4$ erfordert 27.50 pCt.

Das mit Kali abgeschiedene freie Amin scheint sich sehr bald zu zersetzen, wobei braune Schmieren auftreten; es zeigt die Isonitrilreaction. Ammoniak ruft in der Lösung des Chlorhydrates nach einiger Zeit eine gelbliche Trübung hervor, die sich langsam vermehrt und nach dem Filtriren der Flüssigkeit bald von Neuem auftritt. Der geringe gelbe, grau werdende Filterrückstand gab mit Salzsäure eine feuerrothe Lösung, deren Farbe beim Erwärmen verschwand. Durch fortgesetztes Ausschütteln der ammoniakalisch gemachten Lösung des Chlorhydrates mit Aether nimmt letzterer einen festen, bei ca. 120° schmelzenden Körper (A) und eine stark aromatisch, bisweilen nach Benzaldehyd riechende, flüchtige Substanz auf. Der feste, weisse Körper (A) schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 124°.

Die Stellung des Broms im Brompropiophenon ist nicht mit Sicherheit nachgewiesen, ebenso wenig, dass die Substanz einheitlich ist. Doch ist letzteres wahrscheinlich gemacht, dadurch, dass in guter Ausbeute nur eine Phtalimidverbindung daraus erhalten wurde, und aus dieser wieder nur eine Phtalaminsäure. Für die Stellung des Broms kommen die beiden folgenden Formeln in Betracht:

I. $C_6H_5CO.CHBr.CH_3$

II. $C_6H_5CO.CH_2.CH_2Br$.

Für den Fall, dass die erstere zutraf, liess sich mit Wahrscheinlichkeit ein dem Isoindol analoger Körper erwarten, wenn man das Bromid mit alkoholischem Ammoniak zusammenbrachte.

Lässt man eine solche Lösung im verschlossenen Gefäss selbst längere Zeit stehen, so scheidet sich nichts aus. Erst nach dem freiwilligen Abdunsten in offener Schale zeigten sich weisse, undurchsichtige, fettglänzende Blättchen neben einem Harz und wohlriechender

flüchtiger Substanz. Die Blättchen wurden aus Alkohol umkrystallisirt zu farblosen Prismen vom Schmp. 114°. Nach dem Erkalten und Erstarren lag der Schmelzpunkt derselben etwas höher und durch andauerndes Erhitzen auf 150° hatte die Substanz eine Gewichtsabnahme erlitten und schmolz nunmehr bei 124° constant.

Dieser Körper (B) erwies sich als schwache Base, löslich in starker Salzsäure, wieder abscheidbar mit Wasser. (Isoindol löst sich schwer in Alkohol, ist gefärbt und schmilzt 70° höher als dieser Körper.)

Die mit Ammoniak aus dem Propiophenonamin erhaltene Substanz A (siehe oben) schmolz wie B bei 124°; beide lösen sich in warmer starker Salzsäure, ihre Lösung erfüllt sich beim Erkalten mit durchsichtigen feinen Nädelchen (salzsaures Salz?), die an der Luft weiss, undurchsichtig und im Vacuum über Kalk rasch chlorfrei werden. Durch Wasser wird in beiden Fällen die Salzsäure vollständig entzogen; Platinchlorid erzeugt in warmer salzsaurer Lösung beider gelbe Doppelsalze, nur ist dasjenige der Substanz B etwas mehr orangegelb gefärbt. Im Schmelzröhrchen in der Flamme erhitzt, geben beide Doppelsalze ein weisses, festes Destillat; Wasser scheidet aus beiden Doppelsalzen, indem Platinchlorid in Lösung geht, weisse Substanz aus von nahezu übereinstimmendem Schmelzpunkt (120 resp. 124°).

Beim Verglühen der Doppelsalze wurde erhalten:

Aus dem Salz von A	Aus dem Salz von B
21.32 pCt. Pt	21.13 pCt. Pt.

Ein Dimethyldiphenylaldinchloroplatinat von der Zusammensetzung $[(C_6H_5)(CH_3)_2C_4N_2 . HCl]_2PtCl_4$ erfordert 20.93 pCt. Platin: dass also die genannte Base vorliegt, ist durch die vorstehenden Versuche, wenn auch nicht sicher bewiesen, so doch wahrscheinlich gemacht.

Das Platinsalz des Diphenylaldins selber ist noch nicht beschrieben; ich versuchte, es zum Vergleiche darzustellen. Die noch warme Lösung des Isoindols in rauchender Salzsäure wurde unter Umrühren mit einer Lösung von Platinchlorid in rauchender Salzsäure versetzt. Dunkelrothbraune, bronzeartig schimmernde Blättchen schieden sich ab, welche mit rauchender Salzsäure ausgewaschen wurden. Das trockene Salz schmilzt noch nicht gegen 300° und verändert kaum die Farbe bei dieser Temperatur. Bei höherer Wärme zersetzt es sich und liefert ein festes Destillat und schwarzen Rückstand. Wasser oder verdünnte Salzsäure, am raschesten Alkohol, zerlegen das trockene Salz unter Abscheidung der Basis. Dass diese Zerlegung eine vollständige ist, zeigt folgender Versuch: durch Zersetzen mit verdünnter Salzsäure und Fällen des Filtrats mit Schwefelwasserstoff erhielt ich den unter I, durch Verglühen des Salzes den unter II angegebenen Platingehalt:

	Berechnet für $(C_6H_5)_2C_4N_2H_2 . H_2PtCl_6$	Gefunden I.	II.
Pt	30.33	29.25	29.30 pCt.

3. β-Bromphenetol und Phtalimidkalium.

Der zu diesen Versuchen dienende β-Bromäthylphenyläther[1]) wurde auf folgende Art bereitet. Phenol (1 Mol.) und Natrium (1 Atm.) wurden im Alkohol gelöst und nach Zusatz von 4 Mol. Aethylenbromid 3—4 Stunden im Wasserbad gekocht, dann der Alkohol mit der Hauptmasse des überschüssigen Aethylenbromids abdestillirt. Den Rückstand wäscht man zur Entfernung von Phenol mit verdünnter Natronlauge und befreit das daraus mit Dampf überdestillirte Oel von Aethylenbromid, indem ein trockener Luftstrom bei 130° längere Zeit hindurch geleitet wird. Das so erhaltene dunkelgefärbte Oel besteht wesentlich aus Bromäthylphenyläther, welcher für die Umsetzung genügend rein ist.

Mit 1 Molekül Phtalimidkalium wird das Oel tüchtig durchgeschüttelt und im Kolben im Oelbad 2 Stunden auf 190—200° erwärmt. Das Reactionsproduct erstarrt beim Erkalten zu kugelig strahligen Krystallmassen. Durch Auskochen desselben mit Wasser werden Bromkalium und Spuren von Phtalimid entfernt. Der Rückstand löst sich in siedendem Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, krystallisirt in Tafeln vom Schmelzpunkt 129—130° und bleibt selbst bei 250° unzersetzt. Die Analysen stimmen auf Phenoxäthylphtalimid, $C_6H_5 . O . CH_2 . CH_2 . N : C_8H_4O_2$.

	Berechnet für $C_{16}H_{13}NO_3$	Gefunden I.	II.	III.
C	71.91	72.34	—	71.46 pCt.
H	4.87	5.38	—	5.10 »
N	5.24	—	15.27	— »

Das Phenoxäthylphtalimid geht beim Erwärmen mit Kalilauge als phenoxäthylphtalaminsaures Kalium in Lösung; aus dieser Flüssigkeit wird die

Phenoxäthylphtalaminsäure,

$C_6H_5 . O . C_2H_4 . NH . CO . C_6H_4 . CO_2H$,

durch Salzsäure als zähe Masse niedergeschlagen. Wird die Lösung dagegen zunächst stark verdünnt und dann mit Salzsäure versetzt, so scheidet sich die Aminsäure erst nach einiger Zeit und zwar krystallinisch aus. Nach wiederholtem Auflösen und Fällen schmolz sie bei 125° und ergab bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für $C_{16}H_{15}NO_4$
C	67.12	67.37 pCt.
H	5.52	5.26 »

[1]) Weddige: Journ. für prakt. Chem. N. F. 24, 242.

Die Aminsäure geht unter Wasserverlust in das Imid vom Schmp. 129° zurück, wenn man sie für sich auf 140° erhitzt, oder mit Alkohol kocht, oder in ihre alkoholische Lösung Salzsäuregas einleitet.

Zur Abspaltung der Phtalsäure wurden 10 g der Aminsäure mit der 5—6 fachen Menge concentrirter Salzsäure gekocht. Als die ungelöste Substanz sich nicht mehr verminderte, waren entstanden 3.4 g salzsaures Amin und 2.3 g Phtalsäure, während 3.25 g Phenoxäthylphtalimid sich zurückgebildet hatten. Die Rückbildung eines Imids beim Kochen der betreffenden Phtalaminsäure mit Salzsäure ist bemerkenswerth und steht nicht vereinzelt da. Die Phenacylphtalaminsäure z. B. soll sich zwar nach Gödeckemeyer (l. c.) mit Salzsäure glatt spalten in Amin und Phtalsäure. Bei gelegentlicher Wiederholung des Versuchs erhielt ich jedoch beim Kochen der Phenacylphtalaminsäure mit concentrirter Salzsäure neben Phtalsäure und salzsaurem Amidoacetophenon eine nicht unbeträchtliche Menge Phenacylphtalimid zurück. Dieses abweichende Ergebniss ist vielleicht auf eine verschiedene Concentration der angewandten Salzsäuren zurückzuführen.

Man kann in jedem solchen Falle den regenerirten Phtalimidkörper, der mit der Phtalsäure zusammen abfiltrirt wurde, durch Lösen der letzteren in kaltem Alkali oder kohlensaurem Alkali leicht isoliren.

Ein ähnlicher Fall der Rückbildung des Imids aus einer Aminsäure wurde von S. Gabriel kürzlich beschrieben [1]): die Phtalylverbindungen des Diäthylenphenyltriamins, $C_6H_5N:(C_2H_4N:C_8H_4O_2)_2$, und des Aethylenphenyldiamins, $C_6H_5NH.C_2H_4.N:C_8H_4O_2$, geben Phtalaminsäuren, welche beim Kochen mit Wasser, Alkohol oder Salzsäure wieder in die Imidoverbindungen zurückgehen.

Phenoxäthylamin, $C_6H_5OC_2H_4NH_2$.

Dampft man das Filtrat von der Phtalsäure und dem regenerirten Phenoxäthylphtalimid ein, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und versetzt mit Salzsäure, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Krystallbrei, der aus Alkohol lange flache Nadeln liefert, welche unzersetzt bei 215° schmelzen. Die im Vacuum über Kali und dann bei 100° getrockneten Krystalle enthalten:

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}NOCl$
Cl	20.39	20.46 pCt.

Das Pikrat, $C_6H_5OC_2H_4NH_2.C_6H_3N_3O_7$, ist eine körnige Fällung kleiner, hellgelber Kryställchen. Eine Stickstoffbestimmung ergab 15.08 pCt. Stickstoff (Theor. 15.26).

Das Chloroplatinat, $(C_6H_5OC_2H_4NH_2.HCl_2)PtCl_4$, scheidet sich in goldgelben, sternförmig gruppirten Nädelchen ab.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 2226.

	Gefunden	Ber. für $(C_6H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$
Pt	28.49	28.47 pCt.

Kalilauge scheidet aus dem salzsauren Salz die freie Base als farbloses Oel ab, welches destillirbar ist, sich in viel Aether löst, und begierig Kohlensäure anzieht unter Bildung eines krystallisirten Carbonates. Die destillirte Base hatte nach eintägigem Stehen über Kalk im Exsiccator schon Kohlensäure angezogen, denn sie brauste mit Salzsäure schwach auf und gab in der Analyse 1 pCt. Stickstoff zu wenig [1]).

Versuche zur Amidirung eines halogenisirten Pyridinkerns mittelst Phtalimidkaliums sind nicht gelungen: α-Chlorchinolin, dessen Halogen mit Kaliumalkoholat sowie mit primären und secundären Basen reagirt, zeigte sich ohne Einwirkung auf Phtalimidkalium selbst bei 230°.

Dass Phtalimidkalium gegen Halogen im aromatischen Kern indess nicht unter allen Umständen unwirksam ist, zeigt die sehr energische Reaction zwischen Phtalimidkalium und Pikrylchlorid.

2.5 g Pikrylchlorid wurden mit 1.9 g Phtalimidkalium zusammengerieben, wobei Rosafärbung eintrat; als nun das Gemisch im Wasserbad erwärmt wurde, färbte sich von etwa 70° an die Masse zunächst roth, dann schmolz sie plötzlich, um alsbald zu erstarren. Die Masse wird mit Wasser und Alkohol ausgekocht, wobei Pikrylphtalimid als weisses Pulver (1.3 g) zurückbleibt. Aus Eisessig erhält man den Körper in grösseren, treppenförmig verwachsenen, weingelben Krystallen, die bei 259° unzersetzt schmelzen. Die Verbrennung ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_6H_2(NO_2)_3N : C_8H_4O_2$
C	46.88	46.93 pCt.
H	1.96	1.68 »

Kochende Natronlauge löst den Körper mit braunrother Farbe auf, kochende rauchende Salzsäure scheint nicht einzuwirken. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° werden Phtalsäure und Pikramid (Schmp. 188°) gebildet.

---

[1]) Im Anschluss an diese Versuche mit β-Bromphenetol hat Hr. Schreiber β-Brom-*p*-Kresyläther bereitet und gedenkt diesen und ähnliche halogenisirte Phenoläther in die entsprechenden Amine zu verwandeln. Auch γ-Brompropylphenoläther werden sich voraussichtlich (mit Hülfe von Trimethylenbromid) darstellen und mit Phtalimidkalium umsetzen lassen. Gabriel.

578. Hermann Alt: Gewichtsanalytische Bestimmung von Sulfocyanaten.

[Mittheilung aus dem chem.-techn. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. December.)

Die einzige gebräuchliche Methode, um Rhodanverbindungen zu bestimmen, ist die maassanalytische von Volhard angegebene: Titrirung mit Silberlösung in saurer Flüssigkeit unter Anwendung von Eisenoxydalaun als Indicator. Ganz kurz soll hier eine gewichtsanalytische Bestimmung genannter Verbindungen besprochen werden, die darauf beruht, dass die Rhodanwasserstoffsäure durch Oxydationsmittel z. B. Salpetersäure glatt verwandelt wird in Blausäure und Schwefelsäure, welch' letztere dann ungemein leicht als Baryumsulfat gewogen werden kann.

Zur Ausführung des Versuchs löst man das Sulfocyanat in Wasser, setzt die etwas mehr als nöthige, in den meisten Fällen wohl berechenbare Menge krystallisirten Chlorbaryums hinzu und säuert stark mit Salpetersäure an; nach nicht langer Zeit sieht man die Lösung sich trüben durch Ausscheidung von schwefelsaurem Baryt; weit schneller erreicht man die Fällung durch gelindes Erwärmen. Man erhitzt nun zum Sieden, vertreibt unter einem gut ziehenden Abzug die Blausäure, verdünnt dann mit heissem Wasser, filtrirt, trocknet und wägt; einem Molekül Rhodanwasserstoffsäure entspricht natürlich ein Molekül Baryumsulfat. Um beim Sieden behufs Vertreibung des Cyanwasserstoffs keinen Substanzverlust zu erleiden, bedient man sich zweckmässig folgender, auch in allen ähnlichen Fällen anwendbaren, höchst einfachen Einrichtung: man biegt sich aus einem dünnem Glasstab 3 Reiter nach Art der Wägereiterchen, setzt dieselben auf den Rand des Becherglases, deckt ein geeignetes Uhrglas darüber und erhitzt; die zu vertreibenden Gase entweichen rasch durch den zwischen Uhrglas und Gefässrand befindlichen Zwischenraum, während alles Spritzwasser durch das Deckglas zurückgehalten wird.

Eine Rhodanammonlösung, welche nach der Volhard'schen Methode eingestellt 1.39 pCt. Rhodanat enthielt, gab auf beschriebene Art analysirt die Zahlen 1.32 pCt. und 1.35 pCt. Es dürfte diese Methode insofern von Nutzen sein, als man völlig unabhängig von einer doch auch erst einzustellenden Silberlösung ist; umgekehrt kann man Mengen gelösten Silbers mittelst Rhodanlösungen, deren Wirkungswerth auf diese Weise festgestellt ist, leicht ermitteln.

Es liegt nahe, Rhodansalze wegen ihrer ungemein leichten Oxydirbarkeit mit eingestellter Chamäleonlösung zu titriren, und es geht das

in der That auch sehr gut, da die Zersetzung in schwefelsaurer Lösung ganz glatt nach der Gleichung verläuft:

$$6\,KMnO_4 + 4\,H_2SO_4 + 5\,CNSH = 3\,K_2SO_4 + 6\,MnSO_4 + 4\,H_2O + 5\,CNH$$

und die gebildete Cyanwasserstoffsäure keiner weiteren Oxydation unterliegt. Diese Art Sulfocyanate einzustellen, ist aber einmal wegen der freiwerdenden Blausäure nicht anzurathen und zweitens auch nicht ganz genau, da die käuflichen Rhodanate wenigstens alle verhältnissmässig viel Eisenoxydul enthalten, das dann einen Theil des Permanganates für sich zur Oxydation in Anspruch nimmt, und so einen geringen Fehler veranlasst.

---

579. Hermann Alt und Julius Schulze: Trennung des Zinks vom Nickel.

[Mittheilung aus dem chem.-techn. Laboratorium der technischen Hochschule zu Braunschweig.]

(Eingegangen am 14. December.)

Jeder, der oft in der Lage war, Nickel und Zink zu trennen, wird Gelegenheit gehabt haben, zu beobachten, dass, wenn die Trennung durch Schwefelwasserstoff nach der bekannten Methode in schwach salzsaurer resp. essigsaurer Lösung erfolgte, bald ein genaues, bald aber trotz peinlichsten Innehaltens der gegebenen Vorschriften [1]) ein höchst unbefriedigendes Resultat erzielt wurde, indem einmal das Schwefelzink schneeweiss, dann wieder durch beigemengtes Schwefelnickel grau bis braun fiel, oder endlich das Zink zwar weiss, aber nicht völlig quantitativ abgeschieden wurde. Letzteres hängt, wie schon Beilstein [2]) angiebt, von den Mengenverhältnissen der beiden Metalle ab: ist viel Zinksalz in Lösung, so wird durch den Schwefelwasserstoff viel an das Zink gebunden gewesene Mineralsäure frei, und diese verhindert die völlige Fällung des Schwefelzinks. Beilstein sah sich deshalb nach einer anderen Trennung um und fand,

---

[1]) Fresenius, Anl. z. quant. Analyse, 1875, Band I, 579.

[2]) Diese Berichte XI, 1716.

dass in citronensaurer Lösung durch Schwefelwasserstoff das Zink völlig ausgefällt wird, während alles Nickel in Lösung bleibt. Es muss aber wohl diese Methode bei den Versuchen des Verfassers doch nicht immer so ganz glatt gegangen, d. h. das Zink nicht immer völlig weiss gefallen sein, wenigstens finden sich in der Arbeit selber leise Zweifel; so heisst es: man dürfe nicht zu lange Schwefelwasserstoff einleiten, »wodurch auf die Dauer doch Spuren von Schwefelnickel mit niedergerissen werden könnten«; ferner wird gesagt: »zum Gelingen des Versuches ist es durchaus nothwendig, jede Erwärmung der Flüssigkeit zu vermeiden«; es hat demnach diese Methode, wiewohl bedeutend besser nach unseren Erfahrungen als die der Fällung in anfangs salzsaurer, dann essigsaurer Lösung, auch noch ihre Schattenseiten, die sich bei Analysen von Nickellegirungen, die der Eine von uns ausführte, oft in recht unliebsamer Weise geltend machten. Da nun die Trennung von Nickel und Zink mittelst Cyankalium oder gar Blausäure freilich scharf, aber nur bei Anwendung absolut reiner Reagentien exact ist, so haben wir die Scheidung der beiden so oft neben einander vorkommenden Metalle einem eingehenderen Studium unterworfen und sind auch zu einem völlig befriedigenden Resultat gekommen.

Leitet man in eine stark bernsteinsaure Lösung von Zink und Nickel Schwefelwasserstoff, so fällt alles Zink als schneeweisses Schwefelzink, während das Nickel in Lösung bleibt; die Lösung kann heiss oder kalt sein; ein Ueberschuss des Fällungsmittels schadet nicht.

Die Versuche mit Zink- und Nickelsalzen wurden wie folgt ausgeführt. Eine Vorprüfung der Zinkverbindung, des Sulfates, bezeugte die Reinheit des Präparates.

	Berechnet	Gefunden
Zn	22.66	22.44 pCt.

Dasselbe konnte also direct den Versuchen dienen. Das Nickelnitrat hingegen enthielt mehr als 0.5 pCt. salpetersaures Eisenoxyd, musste also erst gereinigt werden. Zu diesem Zwecke wurde auf bekannte Art das Eisen als basisch essigsaures Salz herausgeschafft und dann die Lösung mit Kalilauge aber nicht völlig gefällt, so dass also das Nickeloxydulhydrat absolut frei war von Alkalihydrat; nach mehrfachem Auskochen des Niederschlages mit Wasser wurde derselbe in Salpetersäure gelöst, eingedampft und der Krystallisation überlassen. Die abgesogenen, gut abgepressten Krystalle sind freilich, wie bekannt, stark hygroskopisch, lassen sich aber bei einigermaassen schnellem Abwägen gut analysiren.

	Berechnet	Gefunden
Ni	20.19	20.18 pCt.

Das Zinksulfat und das Nickelnitrat wurden nun in den verschiedensten Verhältnissen gemischt, in Wasser gelöst, mit Bernsteinsäure stark angesäuert und mit Schwefelwasserstoff behandelt; man mochte kalt oder heiss, nur 5 oder 30 Minuten einleiten, immer fiel ein von Nickel völlig freies, rein weisses Schwefelzink. Dass dasselbe auch ganz quantitativ abgeschieden wurde, bewiesen am deutlichsten die Analysen, von denen hier nur eine angeführt werden mag.

1.16625 g $ZnSO_4 + 7\,H_2O$ gemischt mit 0.38 g $Ni(NO_3)_2 + 6\,H_2O$ gaben 0.3945 g ZnS = 0.26428 g Zn und 0.0986 g NiO = 0.077494 g Ni.

	Berechnet	Gefunden
Zn	22.66	22.66 pCt.
Ni	20.19	20.39 »

Diese Methode der Zink- und Nickeltrennung verlangt aber die Abwesenheit von Salzen in der betreffenden bernsteinsauren Lösung, da diese bewirken, dass leicht Schwefelnickel mit ausfällt; nun, diese Bedingung ist aber leicht einzuhalten, wie gleich beschrieben werden soll. Da nun bei der Ausführung von Analysen der hier in Betracht kommenden Metalllegirungen verschiedene auf den ersten Blick unwesentlich erscheinende Punkte von Einfluss auf das Gelingen der Gesammt-Analyse sind, so geben wir im Folgenden die genaue Beschreibung der von uns ausgeführten Analysen von Argentan wieder, der Legirung, um die es sich wohl meistens handeln wird. Man löst dasselbe in Salpetersäure, dampft die meiste Säure ab, filtrirt das Zinnoxyd ab und fällt nun das Kupfer mit Schwefelwasserstoff; eine Fällung mit unterschwefligsaurem Natrium oder mit Rhodanaten ist nicht anzurathen, da man auf die Weise unterschweflig- oder sulfocyanwasserstoffsaure Salze in Lösung bekommt, was nicht von Vortheil ist und auf angegebene Art ja leicht vermieden werden kann. Das Filtrat wird nun stark eingeengt und von Schwefelwasserstoff befreit — bei von Anfang an nur schwach salpetersaurer Lösung scheidet sich auch jetzt kein Schwefel aus — mit Kalilauge bis fast zur Neutralität versetzt und mit wenigen, 10—20, Tropfen 10 procentigem essigsaurem Natrium in Siedehitze gefällt; ein Mehrnehmen von Acetat ist zwecklos und wird lästig, da die gesammte Essigsäure durch Abdampfen wieder entfernt werden muss, um Nickel und Zink als Carbonate abzuscheiden, denn bei Gegenwart von Essigsäure fallen kohlensaures Zink und Nickel nicht völlig aus; aus demselben Grunde darf auch die Lösung nicht mit bernsteinsaurem Ammon behufs Fällung des Eisens versetzt werden. Man filtrirt nun also das basisch essigsaure Eisen ab, vertreibt im Filtrat durch Kochen unter Zusatz von Mineralsäure den kleinen Ueberschuss der Essigsäure und fällt in Siedehitze mit kohlensaurem Natrium. Nachdem die Carbonate des Zinks und Nickels abfiltrirt und ausgewaschen sind, löst man dieselben

in Bernsteinsäure, filtrirt von etwaigen Papierfasern ab und füllt nun zweckmässig bis zu einer bestimmten Marke auf, um dann nur einen aliquoten Theil der Lösung zur Trennung der beiden Metalle zu benutzen; wir füllten bei einer Menge von 1.5 bis 2 g ursprünglich angewandter Substanz stets auf 500 ccm auf und nahmen davon 100 ccm zur weiteren Analyse. Die nochmals mit ca. 5 g Bernsteinsäure versetzte und durch etwas Wasser verdünnte Flüssigkeit wird bis fast zum Sieden erhitzt und nun in dieselbe Schwefelwasserstoff geleitet; sofort scheidet sich ein schneeweisser Niederschlag aus; man leitet so lange ein, bis die Flüssigkeit stark nach dem Gase riecht, und lässt 24 Stunden absitzen, filtrirt, wäscht nach der bekannten Methode das Schwefelzink aus und bestimmt dasselbe als solches. Das Filtrat wird durch Eindampfen von Schwefelwasserstoff befreit; dabei kann es kommen, dass wegen der grossen Verdünnung, hervorgerufen durch das Schwefelwasserstoffwaschwasser, die Bernsteinsäure nicht mehr völlig ihre lösende Wirkung auf das Schwefelnickel ausübt und dieses sich zum Theil ausscheidet; man vermeidet das sehr einfach dadurch, dass man der Lösung etwas Salzsäure zufügt und nun erst kocht; ist kein Schwefelwasserstoff mehr vorhanden, so fällt man mit Kalilauge in der Siedehitze; **auch bei Gegenwart von viel Bernsteinsäure fällt das Nickeloxydulhydrat völlig quantitativ**, man braucht also nicht seine Zuflucht zu der elektrolytischen Bestimmung des Nickels oder jener lästigen mit Schwefelammonium zu nehmen. Sämmtliche Filtrate von Nickeloxydulhydrat wurden mit Schwefelammonium versetzt: nach 48 Stunden hatte sich nirgend eine Spur von Schwefelnickel abgeschieden!

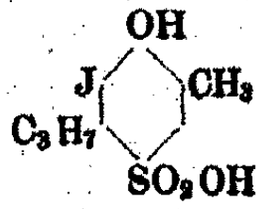
Eine Argentan-Analyse auf beschriebene Art ausgeführt gab folgendes Resultat:

1.434 g Neusilber lieferten	0.0015 g	SnO	=	0.0011802 g	Sn	=	0.08 pCt.
» » »	0.02215 g	Fe_2O_3	=	0.015508 g	Fe	=	1.08 »
» » »	1.13615 g	Cu_2S	=	0.907005 g	Cu	=	63.25 »
» » »	0.43225 g	ZnS	=	0.28973 g	Zn	=	20.20 »
» » »	0.280 g	NiO	=	0.22006 g	Ni	=	15.34 »
							99.95 pCt.

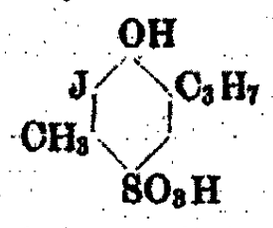
590. Fr. Kehrmann: Ueber die Isomerie der Monohalogenthymochinone.

(Eingegangen am 16. December.)

Vor einiger Zeit[1]) habe ich mitgetheilt, dass die Carvacrolparasulfonsäure sich glatt jodiren lässt; die erhaltene Jodsulfosäure, welcher die Structur



zugeschrieben werden muss, geht durch Oxydation quantitativ in ein Jodthymochinon vom Schmp. 65—66° über, welches von dem früher beschriebenen, aus Jodthymolparasulfosäure von der Formel



in entsprechender Weise erhaltenen Jodthymochinon vom Schmp. 61° verschieden ist.

Diese Verschiedenheit wurde damals aus der Verschiedenheit der Schmelzpunkte, der Löslichkeitsverhältnisse, der Krystallform, sowie aus dem verschiedenen Verhalten bei der Oximirung gefolgert und hat sich durch weitere Versuche lediglich bestätigt. Die beiden Oxime unterscheiden sich ebenso deutlich wie die beiden Chinone; während z. B. das früher beschriebene Oxim des Chinons vom Schmp. 61° in langen gelben Nadeln krystallisirt und durch Salpetersäure zu Dinitrothymol oxydirt wird, krystallisirt das Oxim des aus Carvacrol erhaltenen Chinons in kurzen, dicken, spitzen, rhomboëdrischen Tafeln und wird durch Salpetersäure in Dinitrocarvacrol verwandelt.

Aus diesen Thatsachen folgt also die durch die Theorie vorausgesehene Ungleichwerthigkeit der beiden Kernwasserstoffatome des Thymochinons.

Im Widerspruch mit meinen Beobachtungen glaubt nun Mazzara[2]) aus seinen Versuchen über Bromthymochinone die Möglichkeit der Gleichwerthigkeit beider Kernwasserstoffatome im Thymochinon folgern zu dürfen, und zwar aus dem Grunde, weil die aus Bromnitrothymol und Bromnitrocarvacrol erhaltenen Bromthymo-

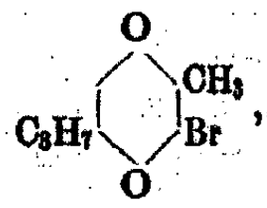
---

[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 40, 188.

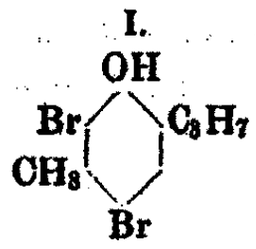
[2]) Gazz. chim. 19, 337.

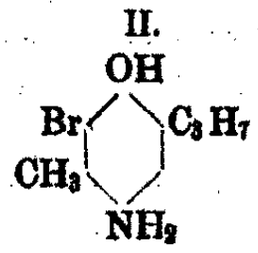
chinone, sowie die aus Dinitrothymol und Dinitrocarvacrol erhaltenen Oxythymochinone identisch seien.

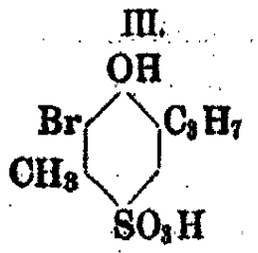
Diese Ansicht des Hrn. Mazzara musste mir nach dem Befunde der Jodthymochinone sehr unwahrscheinlich vorkommen, und dies um so mehr, als ich, wie im Folgenden bewiesen wird, aus Bromthymolparasulfosäure und aus Bromcarvacrolparasulfosäure genau so, wie aus den entsprechenden Jodderivaten zwei ohne allen Zweifel verschiedene Bromthymochinone erhalten habe. Ich möchte deshalb beinahe glauben, dass Hr. Mazzara mit seiner Annahme der Identität im Irrthum ist, und erwarte daher von ihm eine Revision seiner diesbezüglichen Beobachtungen.

o-(methyl)-Bromthymochinon,  ,

entsteht nach Versuchen von Hrn. stud. Hömberg durch Oxydation von (*durch Bromiren des Thymols in Eisessiglösung erhaltenem*) Bibromthymol der Formel I mit Chromsäure, sowie durch Oxydation von *o*-Brom-*p*-amidothymol II mit Eisenchlorid, ferner nach Versuchen des Hrn. Dr. Krause durch Chromsäureoxydation der von ihm erhaltenen *o*-Bromthymolparasulfonsäure III.

I. 

II. 

III. 

Eine genaue Vergleichung von 3 nach den genannten Methoden dargestellten reinen Präparaten ergab die Identität.

Bromthymochinon aus Bibromthymol.

Da sich diese Methode sehr zur raschen Darstellung grösserer Mengen des Chinons eignet, soll dieselbe hier beschrieben werden.

Eine Eisessiglösung von einem Molekül Thymol wird unter gutem Umschwenken und Kühlen portionenweise mit 2 Molekülen Brom versetzt, welches Letztere mit dem gleichen Volumen Eisessig verdünnt ist. Sodann wird ohne Weiteres mit viel Wasser verdünnt, die durch den Scheidetrichter von der wässrigen Lösung getrennte Oelschicht in wenig Eisessig gelöst und unter gutem Kühlen mit einer Eisessiglösung von Chromsäure so lange versetzt, bis weiterer Zusatz keine Erwärmung mehr bedingt und ein deutlicher Ueberschuss der Chromsäure vorhanden ist. Die durch starkes Verdünnen mit Wasser aus-

geschiedene, durch den Scheidetrichter getrennte gelbe Oelschicht wird mit Wasserdampf destillirt und das bisweilen krystallinisch erstarrende Destillat in wenig heissem Alkohol gelöst. Nach einiger Zeit, besonders schnell beim Stehen im Eisschrank oder bei Winterkälte, erhält man eine prachtvolle Krystallisation zollanger, dicker, sechsseitiger Prismen, seltener tafelartig ausgebildeter Krystalle von dunkel orangegelber Farbe, deren Schmelzpunkt bei 47—48°, niemals höher gefunden wurde.

Dieses Bromthymochinon ist isomorph mit dem aus Jodthymolparasulfosäure erhaltenen Jodthymochinon vom Schmp. 60—61°[1]). Die Krystalle zeigen den gleichen Habitus, und aus gemischten Lösungen erhält man Mischkrystalle in jedem Verhältnisse.

Dasselbe Bromthymochinon hat Hr. Dr. Krause, wie bereits erwähnt, aus Bromthymolparasulfosäure erhalten, worüber derselbe später berichten wird.

Dieses Bromthymochinon ist zweifellos identisch mit dem von Mazzara[2]) durch Oxydation von *o*-Bromparaamidothymol mit Salpetrigsäure dargestellten Bromthymochinon vom Schmp. 48°, sowie mit dem von Schniter[3]) durch Anlagerung von Bromwasserstoff an Thymochinon und nachfolgende Oxydation mit Eisenchlorid erhaltenen sogen. β-Bromthymochinon vom Schmp. 45°. Schniter giebt zwar den Schmp. 45° an und beschreibt sein Chinon als in Blättern krystallisirend; ich kann diese Angabe jedoch nur für nicht genügend durch Krystallisation aus Alkohol gereinigtes Chinon bestätigen. Nach der Angabe von Schniter dargestelltes Chinon besass nach zweimaligem Umkrystallisiren den constanten Schmp. 47—48°, dieselbe Krystallform und lieferte mit salzsaurem Hydroxylamin das gleiche Oxim, wie das vorstehend beschriebene *o*-(methyl)-Bromthymochinon.

Bei der Anlagerung von Halogenwasserstoff an Thymochinon wird somit das dem Methyl benachbarte Wasserstoffatom durch Halogen ersetzt. Die Erklärung hierfür liegt darin, dass die Methylgruppe erstens als die positivere eine stärkere Anziehung auf das Halogen ausübt, wie die Propylgruppe, und zweitens wegen ihrer geringeren Molekulargrösse ein geringeres Hinderniss für den Austausch des benachbarten Wasserstoffs durch Halogen bildet[4]).

---

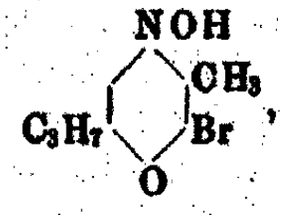
[1]) Journ. für prakt. Chem. [2] 39, 392.

[2]) Mazzara und Discàlzo, Gazz. chim. 16, 197.

[3]) Diese Berichte XX, 1318.

[4]) Ueber Zulässigkeit dieser Erklärung vergl. Journ. für prakt. Chem. 40, 189 und diese Berichte XXII, 1233.

o-(methyl)-Bromthymochinonmonoxim,



bildet sich nach Versuchen des Hrn. stud. Hömberg glatt bei halbstündigem Kochen der alkoholischen Chinonlösung mit einem deutlichen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin. Beim Erkalten der hinreichend concentrirten Lösung krystallisirt dasselbe in langen, hell citronengelben Nadeln vom Zersetzungspunkt 148—152°, der Rest wird aus den Mutterlaugen durch Wasser vollkommen gefällt. Nach einmaligem Umkrystallisiren ist der Körper analysenrein.

Die Analyse der exsiccatortrockenen Substanz ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{12}BrNO_2$		Gefunden
C	46.51	46.20 pCt.
H	4.65	4.98 »
Br	31.00	30.86 »

Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aether, wenig löslich in siedendem, unlöslich in kaltem Wasser und krystallisirt aus diesen Lösungsmitteln immer in Nadeln, oder bei langsamem Verdunsten des Lösungsmittels in gut ausgebildeten, vierseitigen Prismen. Ob dieses Oxim mit dem von Mazzara und Discalzo[1]) durch Bromiren von Thymochinonoxim aus Thymol d. h. von Nitrosothymol erhaltenen Bromnitrosothymol identisch ist, wurde noch nicht festgestellt, ist jedoch wahrscheinlich.

Die Constitution des beschriebenen Oxims ergiebt sich daraus, dass es durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Salpetersäure vom spec. Gew. 1.42 unter Entwicklung von Bromdämpfen gelöst wird und in gewöhnliches Dinitrothymol, über dessen Constitution kein Zweifel mehr besteht, übergeführt wird. Dasselbe wurde nach dem Verdünnen der salpetersauren Lösung des Oxims mit Wasser in Aether aufgenommen und durch Verwandlung des Aetherrückstandes in das Ammoniumsalz und Ausfällen mit verdünnter Säure gereinigt. Schmelzpunkt 54—55°.

Die Darstellung eines Dioxims gelang nicht, wie dies nach den bisherigen Erfahrungen nicht anders erwartet werden konnte. Das

Acetylderivat des Oxims

entsteht bei längerem Digeriren desselben mit Essigsäureanhydrid und

[1]) Gazz. chim. 16, 196.

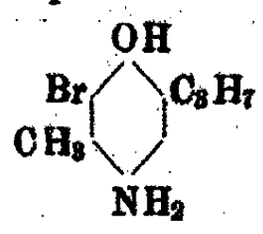
Natriumacetat in gelinder Wärme auf dem Wasserbade. Nach erfolgter Umwandlung wird in Wasser gegossen und das als Oel ausgeschiedene Product behufs Zersetzung des überschüssigen Essigsäureanhydrids so lange mit Wasser geschüttelt, bis es krystallinisch geworden. Sodann wird in ganz wenig Alkohol gelöst und bis zur Trübung mit Wasser vermischt. Die nach einiger Zeit ausgeschiedenen hellgelben Krystalle schmolzen bei 83° und gaben bei der Analyse folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{12}H_{14}BrNO_3$	Gefunden
C	48.00	48.34 pCt.
H	4.66	4.84 »

Hellgelbe, glänzende, blättrige Krystalle, leicht löslich in sämmtlichen organischen Lösungsmitteln.

Das Natriumsalz des Oxims bildet in Wasser mit gelbrother Farbe leicht lösliche violettbraune Nädelchen oder grünliche Blättchen und wird durch starke Lauge aus der wässrigen Lösung gefällt. Das in gleicher Weise zu erhaltende Kaliumsalz bildet feine, grünlich-braune Nadeln, das Ammonsalz leicht verwitternde, kleine rothbraune Prismen.

o-Brom-*p*-amidothymol,



Das Zinndoppelsalz bildet sich beim Auflösen des Oxims in einer Lösung der berechneten Menge Zinnchlorür in alkoholischer Salzsäure und scheidet sich beim Verdunsten des Alkohols in Gestalt gut ausgebildeter, farbloser, prismatischer Krystalle fast vollständig ab. Die Krystalle färben sich an der Luft sehr schnell violett. Das salzsaure Salz und die freie Base wurden nicht isolirt, dagegen wurde festgestellt, dass durch Oxydation des Zinnchloriddoppelsalzes mit salpetriger Säure, Eisenchlorid oder Chromsäure ganz glatt das bei 47—48° schmelzende oben beschriebene Bromthymochinon gebildet wird. Das Bromamidothymol ist zweifellos identisch mit dem von Mazzara und Discalzo [1]) durch Reduction von *o*-Brom-*p*-nitrothymol erhaltenen Amidokörper, sowie auch mit dem von Andresen [2]) durch Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Thymochinonchlorimid erhaltenen Präparat.

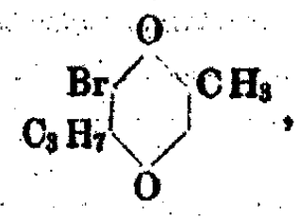
---

[1]) Gazz. chim. 16, 196.

[2]) Journ. für prakt. Chem. II, 23, 175.

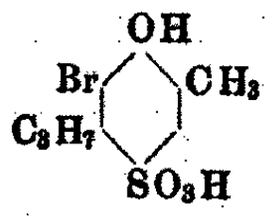
Meta-(methyl)-bromthymochinon,

I.

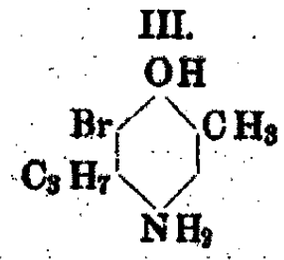


wurde durch Oxydation der *o*-Bromcarvacrolparasulfosäure II und aus dem *o*-Brom-*p*-amidocarvacrol III erhalten:

II.



III.



es muss demnach Formel I entsprechend constituirt sein.

Die zur Darstellung dienende *o*-Bromcarvacrol-*p*-sulfosäure hat Hr. stud. Baum durch Bromiren der Carvacrol-*p*-sulfosäure erhalten und wird später darüber berichten. Zur Darstellung des Chinons löst man das in grossen, farblosen Tafeln krystallisirende Kaliumsalz der Sulfosäure in verdünnter Schwefelsäure und vermischt mit einem geringen Ueberschuss von ebenfalls verdünnter Chromsäurelösung. Sofort trübt sich die Flüssigkeit milchig und nach Verlauf einer halben Stunde ist die Ausscheidung des Chinons beendet. Die Krystallmasse wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zweimal aus Alkohol umkrystallisirt.

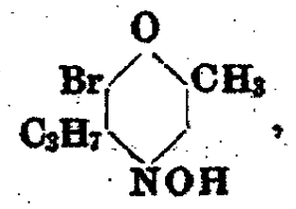
Die Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{11}BrO_2$		Gefunden
C	49.38	48.85 pCt.
H	4.52	4.63 »
Br	32.92	— »

Meta-(methyl)-bromthymochinon krystallisirt aus Alkohol in grossen, etwas gestreckten, dunkelorangegelben, achtseitigen Tafeln von durchaus anderem Aussehen wie das Isomere, leicht löslich in Alkohol, Eisessig, Aether, Benzol, sublimirbar, mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Die Krystalle zeigen denselben Habitus, wie das früher beschriebene structuranaloge Meta-(methyl)-jodthymochinon (Schmelzpunkt 65—66) und sind damit vollkommen isomorph, was das Zusammenkrystallisiren gemischter Lösungen in jedem Verhältnisse, ohne wesentliche Aenderung der Krystallform beweist. Der Schmelzpunkt mehrmals umkrystallisirter Substanz blieb constant bei 54—55°, also 7° höher wie der des Isomeren, welches bei 47—48° constant schmilzt. Ein ganz entsprechender Schmelzpunktsunterschied ist früher bei den beiden Jodthymochinonen gefunden worden [1]).

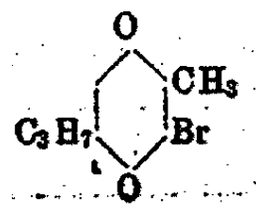
[1]) Journ. für prakt. Chem. II, 40, 188.

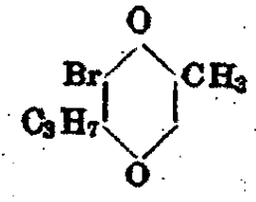
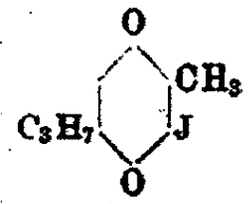
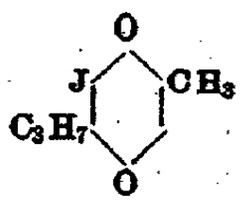
Gegenüber salzsaurem Hydroxylamin verhält sich dieses Chinon wie das entsprechende Jodderivat ebenfalls viel resistenter wie sein Isomeres. Das

Meta-(methyl)-bromthymochinonoxim,  ,

bildet sich sehr allmählich bei längerem Sieden einer alkoholischen Chinonlösung mit stark überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin am Rückflusskühler. Seine Bildung wird beschleunigt, wenn ein Theil der Salzsäure des Hydroxylaminsalzes durch Soda neutralisirt wird. Freies Hydroxylamin darf dagegen nicht angewendet werden, da es unter Stickstoffentwicklung Reduction zu Hydrochinon bewirkt, sobald die saure Reaction durch zu weit gehende Neutralisation verschwindet. Nach 4—5tägigem Kochen ist gewöhnlich die Umwandlung in das Oxim so gut wie beendet. Dasselbe krystallisirt aus der alkoholischen Lösung in grossen, citronengelben, spitzen Rhomboëdern vom Schmelzpunkt 148° unter Zersetzung, welche von dem Isomeren durchaus verschieden sind, aber vollkommen isomorph mit dem loc. cit. erwähnten Jodthymochinonoxim von der entsprechenden Structur. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Eisessig u. s. w. Vorstehend beschriebenes Oxim ist wohl identisch mit dem von Mazzara (Gazz. chim. 19, 337—343) durch Bromiren des Nitrosocarvacrols in Eisessiglösung erhaltenen Bromnitrosocarvacrol. Ein directer Vergleich soll demnächst darüber Auskunft geben.

Zum Schlusse sei eine übersichtliche Zusammenstellung der Eigenschaften der 4 in dieser Abhandlung beschriebenen Monohalogen-Thymochinone gegeben.

	Schmelzpunkt	Krystallform	Verhalten gegen NH_4OCl
1. α-Bromthymochinon, 	47—48°	Sechsseitige goldgelbe Prismen	Wird leicht in ein hellgelbe Nadeln bildendes Oxim verwandelt.

	Schmelzpunkt	Krystallform	Verhalten gegen NH_4OCl
2. β-Bromthymochinon, 	54—55°	Achtseitige goldgelbe Tafeln	Wird sehr langsam in ein in hellgelben spitzen Rhomboëdern krystallisirendes Oxim verwandelt.
3. α-Jodthymochinon, 	60—61°	Sechsseitige gelblich granatrothe Prismen, isomorph mit α-Bromthymochinon	Wird leicht in ein schwefelgelbe Nadeln bildendes Oxim verwandelt, isomorph mit α-Bromthymoxim.
4. β-Jodthymochinon, 	65—66°	Achtseitige granatrothe Tafeln, isomorph mit β-Bromthymochinon	Wird sehr langsam in ein schwefelgelbe Rhomboëder bildendes Oxim verwandelt, isomorph mit β-Bromthymooxim.

Hiermit halte ich die Verschiedenwerthigkeit der beiden Kernwasserstoffatome des Thymochinons für erwiesen.

Coblenz und Freiburg i/Br., August 1889.

581. L. Claisen: Umwandlung des Acetonoxaläthers in symmetrische Oxytoluylsäure.

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

(Eingegangen am 18. December.)

Schon vor längerer Zeit habe ich mitgetheilt[1]), dass Aceton und Oxaläther sich bei Gegenwart von alkoholischem Natriumäthylat leicht und glatt zu dem Natriumsalz des Acetonoxaläthers verbinden. Einige Versuche, welche ich damals in Gemeinschaft mit Hrn. Stylos anstellte, um den Aether in die freie Acetonoxalsäure,

$$CH_3-CO-CH_2-CO-COOH,$$

überzuführen, blieben erfolglos; erst neuerdings ist es Hrn. Theobald gelungen, diese Säure auf einem Umwege aus dem Aether darzustellen. Dagegen wurde schon in der ersten Mittheilung eine schön krystallisirende, bei 90° schmelzende, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Säure erwähnt, welche sich ausserordentlich leicht aus dem rohen Natriumacetonoxaläther gewinnen lässt[2]). Diese Säure, für welche schon Hr. Stylos die empirische Zusammensetzung $C_3H_4O_2$ ermittelt hatte, ist nun von Hrn. Tingle eingehender untersucht worden, und es hat sich gezeigt, dass dieselbe die Formel $C_{12}H_{16}O_8$ besitzt. Weiter hat sich ergeben, dass aus dem Natriumsalz des Acetonoxalmethyläthers eine andere, aber in ihrem Verhalten ganz analoge Säure entsteht, welcher die Zusammensetzung $C_{11}H_{14}O_8$ zukommt. Beide Säuren müssen demnach als additionelle Verbindungen betrachtet werden, in denen 1 Molekül Acetonoxalsäure mit 1 Molekül des Aethyl- resp. Methyläthers auf irgend eine Weise verkettet ist, z. B.:

$$\begin{cases} CH_3-CO-CH_2-CO-CO_2H \\ CH_3-CO-CH_2-CO-CO_2C_2H_5 \end{cases}.$$

Um Aufschluss über die Constitution dieser Säuren zu erhalten, wurden zunächst einige Salze dargestellt, deren Zusammensetzung zeigte, dass beide Säuren einbasisch sind. Die Lösungen der neutralen Alkali- und Baryumsalze sind fast farblos, werden aber durch überschüssiges Alkali oder Barytwasser schön und intensiv goldgelb bis orangegelb gefärbt, jedenfalls durch Bildung basischer Salze. Wenn man eine solche Lösung der Säuren in überschüssigem Barytwasser auf dem Wasserbade erwärmt, so fällt reichlich oxalsaures Baryum aus und die Lösung enthält nun das Salz einer neuen, bei 207—208° schmelzenden Säure, welche sich nach genügendem Einengen durch Zusatz von Salz-

---

[1]) L. Claisen und N. Stylos, diese Berichte XX, 2188.

[2]) Bei einer vor Kurzem wiederholten Darstellung konnten aus 500 g Oxaläther etwa 400 g dieser Säure gewonnen werden.

säure abscheiden lässt. Diese neue Säure hat die Zusammensetzung $C_8H_8O_3$; sie ist also aus der Aethyläthersäure in folgender Weise entstanden:

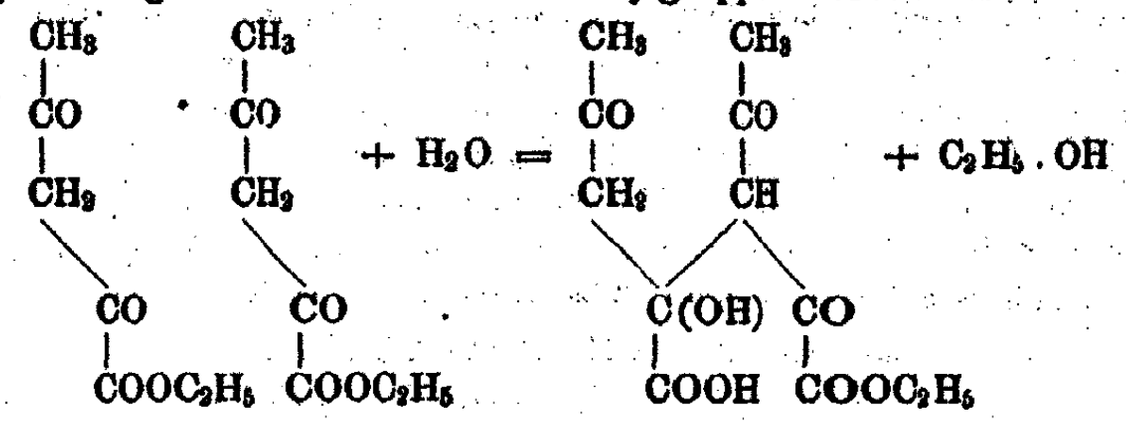
$$C_{12}H_{16}O_8 = C_8H_8O_3 + C_2O_4H_2 + C_2H_5.OH$$
(neue Säure) (Oxalsäure) (Alkohol).

Hr. Miller hat nun diese neue Säure eingehender untersucht und durch einen sorgfältigen Vergleich festgestellt, dass dieselbe identisch ist mit der von Jacobsen[1]) auf anderem Wege dargestellten symmetrischen Oxytoluylsäure:

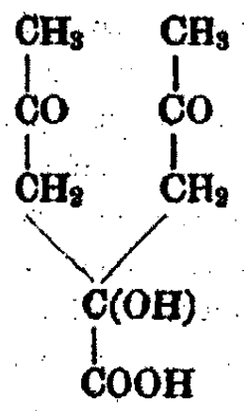
$$C_6H_3\begin{cases}CH_3 & (1)\\ OH & (3)\\ COOH & (5)\end{cases}.$$

Durch Destillation mit Kalk geht sie glatt in das flüssige Metacresol über. Die Ausbeute beträgt ungefähr 50 pCt. der berechneten Menge, so dass sich auf diesem synthetischen Wege die Säure sehr viel leichter und bequemer darstellen lässt als nach dem Jacobsen'schen Verfahren.

Die Umwandlung des Acetonoxaläthers in Oxytoluylsäure muss durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden. Zwei Moleküle des Aethers verbinden sich aldolartig zu Diacetondioxaläther, während gleichzeitig eine der beiden Carboxäthylgruppen verseift wird.

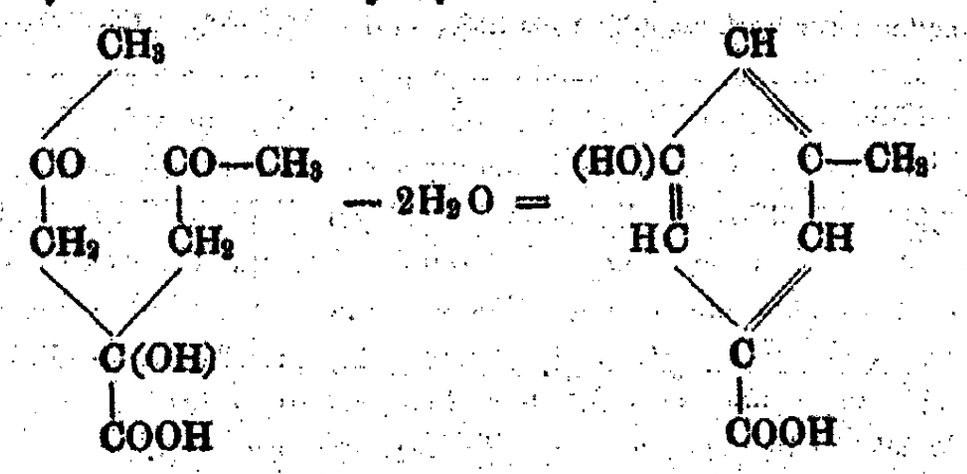


Aus dieser Aethersäure wird durch das Erwärmen mit Barythydrat Oxalsäure abgespalten und intermediär Diacetonoxalsäure gebildet:



[1]) Diese Berichte XIV, 2357.

Letztere verliert 2 Moleküle Wasser und schliesst sich ringförmig zu der symmetrischen Methyloxybenzoësäure:



Die symmetrische Oxytoluylsäure ist namentlich deshalb von Interesse, weil sie nach den Untersuchungen von Niementowski und Kostanecki[1]) in naher Beziehung zu dem Farbstoff der Cochenille steht; durch Nitrirung wird sie in dieselbe Nitrococcussäure verwandelt, welche aus der Cochenille durch Behandlung mit Salpetersäure entsteht. Ferner haben die eben genannten Chemiker gezeigt, dass die symmetrische Oxytoluylsäure durch Schwefelsäure fast quantitativ in Dimethylanthrarufin übergeht, so dass man nun im Stande ist, vom Aceton und Oxaläther aus durch glatt und übersichtlich verlaufende Reactionen bis zu Körpern der Anthracenreihe zu gelangen.

---

582. L. Claisen und L. Meyerowitz: Ueber einige Ketoaldehyde.

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

(Eingegangen am 18. December.)

Ketoaldehyde von der allgemeinen Formel $R.CO.CH_2.COH$ können, wie vor einiger Zeit[2]) mitgetheilt wurde, leicht aus den Methylketonen, $R.CO.CH_3$, erhalten werden, indem man auf letztere bei Gegenwart von Natriumäthylat Ameisenäther einwirken lässt:

$$R.CO.CH_3 + CHO.OC_2H_5 + NaOC_2H_5 = R.CO.CH(Na).COH + 2C_2H_5.OH.$$

---

[1]) Diese Berichte XVIII, 253, 255.

[2]) Diese Berichte XX, 2191; XXI, 1135, 1144; XXII, 533.

Als Natriumverbindungen sind diese Ketoaldehyde ziemlich beständig, und aus diesen Natriumsalzen können zahlreiche andere, zum Theil schön krystallisirende Verbindungen — Kupfersalze, Pyrazole, Anilide, Benzolazoderivate, Oxime, Isoxazole u. s. w. gewonnen werden, die ebenfalls bezüglich ihrer Beständigkeit wenig zu wünschen übrig lassen. Die freien Ketoaldehyde dagegen sind leicht veränderliche Körper; der anfangs ölförmige Benzoylaldehyd, $C_6H_5 . CO . CH_2 . COH$, verwandelt sich, wenn man ihn längere Zeit im Exsiccator stehen lässt, in eine zähe firnissartige Masse, und auch der Acetessigaldehyd, $CH_3 . CO . CH_2 . COH$, zeigt nur geringe Beständigkeit [1]), indem er schon bei gewöhnlicher Temperatur unter Zusammentritt dreier Moleküle in symmetrisches Triacetylbenzol übergeht:

$$3\,CH_3 . CO . CH_2 . COH = C_6H_3(CO . CH_3)_3 + 3\,H_2O.$$

Es ist nun leicht ersichtlich, dass eine der Bildung des Triacetylbenzols analoge Condensation nicht mehr eintreten kann bei solchen Ketoaldehyden, in deren Methylengruppe ein Wasserstoffatom durch einen Alkylrest ersetzt ist. Ketoaldehyde von solcher Constitution: $R . CO . \underset{R}{CH} . COH$, mussten sich voraussichtlich aus den Ketonen, $R . CO . CH_2 . R$, darstellen lassen, und wir haben daher Diäthylketon, Phenyläthylketon, Phenylpropylketon und Phenyl-

---

[1]) Bezüglich der Isolirung des Acetessigaldehyds hat Hr. Stock einige Versuche ausgeführt, welche insofern von Interesse sind, als sie zeigen, dass die oben erwähnte Condensation zu Triacetylbenzol zwar sehr leicht, aber doch nicht augenblicklich stattfindet. Hr. Stock ging von dem reinen Kupfersalz des Acetessigaldehyds, $(C_4H_5O_2)_2Cu$, aus, welches in Aether suspendirt und unter stetem Umschütteln so lange mit verdünnter Schwefelsäure versetzt wurde, bis der Aether die blaue Farbe verloren hatte. Die ätherische Lösung wurde abgehoben, mit Chlorcalcium getrocknet und der Aether aus dem Wasserbade abdestillirt; als der Rückstand dann weiter erhitzt wurde, ging bei etwas über 100° eine farblose Flüssigkeit über, welche einen durchdringenden, zugleich an Acetessigäther und Acetaldehyd erinnernden Geruch besass und sich mit Eisenchlorid tiefdunkelroth färbte; auf Zumischen von Kupferacetat schieden sich bald die charakteristischen blauen Nadeln des Kupferacetessigaldehyds ab. Der ziemlich beträchtliche Destillationsrückstand erstarrte beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse von Triacetylbenzol. Eine wässerige, allerdings auch nicht lange haltbare Lösung des Ketoaldehyds kann auf folgende Weise erhalten werden: Das Kupfersalz wird in einer mässigen Menge Wasser suspendirt, die berechnete Menge verdünnter Schwefelsäure zugefügt und das Ganze mit Wasserdampf destillirt. Der zuerst übergehende Theil des Destillats enthält beträchtliche Mengen Acetessigaldehyd, wovon man sich durch die eben angeführten Reactionen leicht überzeugen kann; lässt man das Destillat einige Stunden stehen, so scheidet sich Triacetylbenzol in hübschen Kryställchen daraus ab.

benzylketon (Desoxybenzoïn) der Behandlung mit Ameisenäther unterzogen, um die so resultirenden Ketoaldehyde, R.CO.CH(R).COH, auf ihre grössere Beständigkeit gegenüber den Eingangs erwähnten Verbindungen zu prüfen. Die Untersuchung hat denn in der That gezeigt, dass diese monoalkylirten Ketoaldehyde[1]) auch in freiem Zustand beständig und zum Theil sogar ohne tiefer greifende Zersetzung destillirbar sind.

Formyl-Diäthylketon, $C_2H_5.CO.\overset{CH_3}{\underset{|}{C}}H.COH$ (Propionylpropionaldehyd). Zur Darstellung dieses Körpers wurden je 10.5 g fein gepulvertes Natriumäthylat mit der zehnfachen Menge trockenen Aethers übergossen und ein Gemenge von 13 g Diäthylketon und 11 g Ameisenäther allmählich und unter guter Abkühlung zugefügt. Nach wenigen Minuten war das Ganze zu einer gelblich-weissen Masse erstarrt, welche noch 12 Stunden stehen gelassen und dann abgesaugt wurde. Das Natriumsalz, ca. 12 g, wurde in Eiswasser gelöst und diese Lösung mit Salzsäure angesäuert, wobei sich der Ketoaldehyd ölförmig abschied.

Nach Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren unterwarfen wir das rückständige Oel der Destillation im Vacuum und fanden, dass es (unter einem Druck von 45—50 mm) der Hauptmenge nach bei 75—85° überging. Das farblose Destillat erstarrte zu einer grosskrystallinischen Masse, welche rasch abgepresst und analysirt wurde.

	Ber. für $C_6H_{10}O_2$	Gefunden
C	63.16	62.92 pCt.
H	8.77	8.88 »

Die Verbindung bildet farblose Krystalle von dicktafeligem Habitus, welche bei etwa 40° schmelzen und einen eigenthümlichen, an Fettaldehyde und Acetessigäther erinnernden Geruch besitzen. Bei längerem Liegen an der Luft zerfliessen sie und nehmen eine röthlichbräunliche Färbung an. In den gewöhnlichen Lösungsmitteln ist dieser Ketoaldehyd leicht, auch in Wasser recht merklich löslich. Eisenchlorid bewirkt in seiner alkoholischen Lösung eine prächtige dunkelviolette Färbung, fast von gleicher Intensität wie die einer concentrirten Kaliumpermanganatlösung. In kleineren Mengen kann die Verbindung auch bei gewöhnlichem Luftdruck destillirt werden, und zwar liegt der Siedepunkt dann bei 164—166°.

---

[1]) Dieser selben Reihe von Ketoaldehyden gehört auch der kürzlich beschriebene Campheraldehyd, $C_8H_{14}\begin{cases}CH—COH\\ |\\ CO\end{cases}$, an (vergl. diese Berichte XXII, 533), welcher, wie Hr. Bishop neuerdings gefunden, selbst unter gewöhnlichem Druck destillirt werden kann; er siedet bei 240—243°.

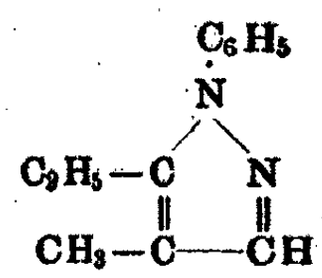
Mit Ammoniak verbindet sich der Ketoaldehyd zu einem Salz, $C_6H_9O_2(NH_4)$, welches sich in weissen Krystallen abscheidet, wenn man trockenes Ammoniakgas in die ätherische Lösung einleitet. Dieses Salz ist indessen wenig beständig, zerfliesst rasch an der Luft und muss daher gleich nach der Darstellung analysirt werden.

Ber. für $C_6H_{10}O_2 . NH_3$		Gefunden
N	10.69	10.44 pCt.

Die Kupferverbindung, $(C_6H_9O_2)_2Cu$, scheidet sich auf Zufügen von wässerigem Kupferacetat zu einer alkoholischen Lösung des Ketoaldehyds als graugrüner Niederschlag ab. In Alkohol und in warmem Benzol ist sie leicht und mit dunkelgrüner Farbe löslich; aus der Benzollösung wird sie durch Ligroïn in glänzenden, graugrünen Nadeln gefällt. Sie schmilzt bei 167—168°.

Ber. für $C_{12}H_{18}O_4Cu$		Gefunden	
C	49.83	49.70	— pCt.
H	6.23	6.26	— »
Cu	21.80	21.78	21.99 »

Phenylhydrazin führt den Ketoaldehyd in das entsprechende Pyrazol, $C_{12}H_{14}N_2$, über, welchem wahrscheinlich folgende Constitution:



zukommt; dasselbe ist isomer mit dem Phenylpropylpyrazol, dessen Synthese aus Methylpropylketon, Ameisenäther und Phenylhydrazin schon früher beschrieben wurde [1]). Das Methyläthylphenylpyrazol ist eine farblose Flüssigkeit von chinolinartigem Geruche, welche bei 282—284° siedet und deren specifisches Gewicht bei 15° 1.0476 beträgt:

Ber. für $C_{12}H_{14}N_2$		Gefunden
C	77.42	77.28 pCt.
H	7.53	7.76 »
N	15.05	15.11 »

Formyl-Aethylphenylketon, $C_6H_5 . CO . \overset{CH_3}{C}H . COH$ (Benzoylpropionaldehyd). — Zur Darstellung dieser dem Benzoylaceton isomeren Verbindung gingen wir von reinem, nach der Friedel-Crafts'schen Reaction aus Benzol und Propionylchlorid bereitetem

[1]) Diese Berichte XXI, 1148.

Phenyläthylketon aus, welches derselben Behandlung mit Ameisenäther und Natriumäthylat unterzogen wurde wie das Diäthylketon. Da indess das Natriumsalz sich schlecht absaugen liess, wurde die Reactionsmasse ohne Weiteres mit Eiswasser versetzt und nach Auflösung des Natriumsalzes von dem aufschwimmenden Aether getrennt. Die alkalische Lösung gab auf Ansäuern mit Salzsäure einen anfangs öligen, aber rasch erstarrenden Niederschlag, dessen Menge etwa halb so viel betrug als die des angewandten Ketons. Die nicht angegriffene Hälfte des letzteren fand sich in der abgehobenen Aetherschicht vor, wurde daraus durch Rectificiren wiedergewonnen und einer erneuten Behandlung mit Natriumäthylat und Ameisenäther unterzogen. Auf diese Weise konnten aus 54 g Aethylphenylketon 51 g des Formylderivates erhalten werden. Aus dieser Beobachtung scheint also hervorzugehen, dass man besser thut, zur Darstellung dieser Ketoaldehyde von vornherein etwas mehr als die berechnete Menge Natriumäthylat (etwa $1^1/_2$ bis 2 Moleküle auf 1 Molekül Keton) anzuwenden; noch einfacher und zweckmässiger dürfte vielleicht die Anwendung von metallischem Natrium sein.

Um die Verbindung rein zu erhalten, wurde sie aus ziemlich verdünntem Alkohol in der Wärme umkrystallisirt und so in feinen, weissen Nadeln erhalten, welche bei 118—119° schmelzen und bei der Analyse folgende, mit der erwarteten Formel $C_{10}H_{10}O_2$ übereinstimmende Zahlen ergaben:

	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C	74.08	73.76 pCt.
H	6.17	6.51 »

Der Benzoylpropionaldehyd ist in Alkohol, Methylalkohol, Benzol und Essigäther leicht, in Aether und Schwefelkohlenstoff etwas schwerer, in Ligroïn sehr schwer löslich. Von heissem Wasser wird er ziemlich reichlich gelöst; die erkaltende Lösung färbt sich zunächst milchig und scheidet dann den Ketoaldehyd in reinweissen Nädelchen ab. Mit Eisenchlorid giebt er in alkoholischer Lösung eine dunkelviolette Färbung [1]), mit Kupferacetat ein olivengrünes, krystallinisches Kupfersalz. In Alkalien wie auch in Alkalicarbonaten [2]) ist er leicht

---

[1]) Die Ketoaldehyde, $R.CO.CH_2.COH$, geben mit Eisenchlorid eine stark gelbstichige Rothfärbung; durch Eintritt einer Alkylgruppe ändert sich die Färbung ins Violette bis Blauviolette. Aehnliche Unterschiede zeigen sich zwischen dem Acetessigäther und den monoalkylirten Acetessigäthern, welch' letztere nach Geuther durch Eisenchlorid violettblau gefärbt werden.

[2]) Michael (Journ. f. prakt. Chem. 37, 477) hat vor einiger Zeit den Satz aufgestellt: »Ein Körper, welcher Methin mit drei Säureradicalen verbunden enthält, löst sich in Lösungen von Natrium- oder Kaliumcarbonaten, im Gegensatz zu Körpern, welche Methylen mit zwei Säureradicalen enthalten

und ohne Zersetzung löslich und wird auch durch sehr lange andauerndes Einleiten von Kohlensäure nur zum kleinsten Theil wieder abgeschieden.

Mit Anilin verbindet sich dieser Ketoaldehyd zu einem Anilid, $C_6H_5.CO.CH(CH_3).CH:N.C_6H_5$, zu dessen Darstellung man ein äquimoleculares Gemenge beider Körper im Oelbade auf 150° erhitzt, bis keine Wasserdämpfe mehr entweichen. Löst man nach dem Erkalten in Alkohol und giesst in Wasser, so scheidet sich in nahezu quantitativer Menge das Anilid aus und kann durch Wiederauflösen in Aether und Wiederausfällen mit Ligroïn rein erhalten werden. Es krystallisirt in Nadeln, welche bei 132° schmelzen und abweichend von dem gelben Anilid des Benzoylaldehyds nicht gefärbt sind. Die Analyse des Anilids ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{16}H_{15}ON$		Gefunden
C	81.01	80.97 pCt.
H	6.33	6.58 »
N	5.91	6.13 »

Formyl-Propylphenylketon, $C_6H_5.CO.\overset{C_3H_5}{C}H.COH$ (Benzoylbutyraldehyd). — Die Darstellung aus Phenylpropylketon und Ameisenäther geschah ganz wie im vorigen Falle; durch Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol erhielten wir den Körper in weissen Blättchen, welche bei 86—87° schmolzen und gegen Eisenchlorid, Kupferacetat, Alkalien und Alkalicarbonate dasselbe Verhalten zeigten wie das vorher beschriebene niedere Homologe.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_2$		Gefunden
C	75.00	74.97 pCt.
H	6.82	6.91 »

Das Anilid, $(C_{11}H_{12}O):N.C_6H_5$, bildet weisse, bei 120° schmelzende Nadeln, welche sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung zersetzen.

Ber. für $C_{17}H_{17}ON$		Gefunden
N	5.58	5.66 pCt.

Formyl-Desoxybenzoïn, $C_6H_5.CO.\overset{C_6H_5}{C}H.COH$ (Benzoyl-Phenylessigaldehyd). — Gelblich weisse, bei 110° schmelzende Kryställchen, leicht löslich in Alkalien, beträchtlich löslich auch in

---

und von solchen Lösungen nicht aufgenommen werden«. Die Leichtlöslichkeit der Ketoaldehyde in Alkalicarbonaten zeigt, dass dieser Satz in seiner Allgemeinheit nicht richtig ist; übrigens wird auch der Acetonoxaläther, $CH_3.CO.CH_2.CO.CO_2C_2H_5$, schon von ganz verdünnter Sodalösung leicht und ohne Zersetzung gelöst.

Alkalicarbonaten; wird durch Eisenchlorid dunkelviolett gefärbt und giebt mit Kupferacetat ein hellgrünes Kupfersalz. Die Analyse führte zu folgenden Zahlen:

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_2$	Gefunden
C	80.36	80.36 pCt.
H	5.36	5.77 »

Die vorhergehenden Beispiele genügen wohl, um zu zeigen, dass Ketone mit primären Radicalen $R.CO.CH_2.R$ sich mit Ameisenäther leicht und glatt zu Ketoaldehyden verbinden. Um zu sehen, ob Ketone mit secundären Radicalen $R.CO.CH<\frac{R}{R}$ sich ebenso verhalten, haben wir die Untersuchung noch auf das Phenylisopropylketon $C_6H_5.CO.CH<\frac{CH_3}{CH_3}$ ausgedehnt, welches wir uns durch Destillation von benzoësaurem und isobuttersaurem Kalk darstellten. Die Reinigung des auf diese Weise bereiteten Ketons gelang übrigens viel weniger gut als bei den nach der Friedel-Crafts'schen Reaction dargestellten Ketonen, und es bedurfte vielmaligen Rectificirens, um ein auch nur annähernd constant (bei 210—218°) siedendes Product abzuscheiden. Als wir dieses nun in der mehrfach beschriebenen Weise mit Ameisenäther und Natriumäthylat behandelten, liess die eintretende Gelbfärbung und Abscheidung einer allerdings nicht beträchtlichen Menge von Natriumsalz sofort erkennen, dass — gegen unser Erwarten — eine Condensation eingetreten war. Das Natriumsalz wurde durch Zufügen von Eiswasser in Lösung gebracht, von dem aufschwimmenden Aether getrennt und angesäuert, wobei sich ein Oel abschied, welches bald zu kleinen Prismen erstarrte. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolz dieses Product bei 118°; seine Analyse führte zur Formel $C_{10}H_{10}O_2$, wonach der Körper nichts anderes war als das schon beschriebene Formyl-Phenyläthylketon:

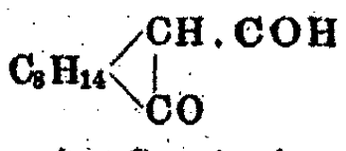
	Ber. für $C_{10}H_{10}O_2$	Gefunden
C	74.08	73.90 pCt.
H	6.17	6.56 »

Die Menge dieses Ketoaldehyds war allerdings nicht beträchtlich, höchstens ein Fünftel von der des angewandten Phenylisopropylketons; die Hauptmenge des letzteren fand sich unverändert in der von der alkalischen Lösung getrennten ätherischen Schicht vor und konnte durch Destillation daraus wiedergewonnen werden. Das Keton zeigte nun viel constanteren Siedepunkt als vorhin, und als es auf's Neue mit Natriumäthylat und Ameisenäther behandelt wurde, fand nicht die mindeste Einwirkung mehr statt; alles angewandte Keton wurde unverändert zurückgewonnen.

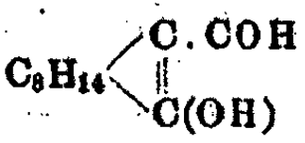
Auf reines Phenylisopropylketon wirkt also Ameisenäther nicht ein, und der bei der ersten Behandlung entstandene Ketoaldehyd kann sich nur aus beigemengtem Phenyläthylketon gebildet haben. Letzteres könnte durch eine Verunreinigung des isobuttersauren Kalks mit propionsaurem Kalk entstanden sein, was wir aber bei der Herkunft des Präparats (aus der Kahlbaum'schen Fabrik) und der Leichtigkeit, womit sich dieses Kalksalz rein erhalten lässt, nicht für wahrscheinlich halten. Eher möchten wir glauben, dass bei der Destillation der gemischten Kalksalze in Folge der hohen Temperatur eine partielle Absplitterung von Methylgruppen stattfindet, wie ja auch buttersaurer Kalk für sich destillirt neben Dipropylketon kleinere Mengen von Aethylpropyl- und selbst Methylpropylketon liefert. Für die Darstellung reiner Ketone der aromatischen Reihe dürfte also die Friedel-Crafts'sche Reaction der Kalksalzdestillation bei weitem vorzuziehen sein. — Wie übrigens die Behandlung des Phenylisopropylketons mit Ameisenäther und Natriumäthylat uns in den Stand setzte, eine Verunreinigung dieses Ketons mit einem niederen Homologen mit Sicherheit nachzuweisen, so wird sich diese Reaction zweifellos auch zur Diagnose von Ketonen von unbekannter Constitution benutzen lassen, d. h. zum Nachweis, ob in dem betreffenden Keton die Carbonylgruppe mit primären oder andererseits secundären resp. tertiären Radicalen verbunden ist. Ueber die Anwendung dieser Methode zum Nachweis der Gruppe $-CO-CH_2-$ im Campher ist schon früher berichtet worden.

Nachschrift.

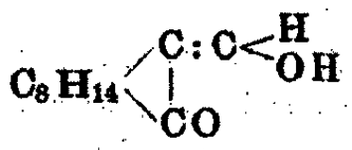
Nach einigen inzwischen von Hrn. Bishop ausgeführten Versuchen scheint es, dass der sogenannte Campheraldehyd keine der früher aufgestellten Formeln



oder



besitzt, dass seine Constitution vielmehr durch die Formel



auszudrücken ist. Derselbe wäre dann also kein Aldehyd im eigentlichen Sinne, er enthielte nicht die einwerthige Formylgruppe $(CHO)'$, sondern die zweiwerthige Oxymethylengruppe $(CH.OH)''$. Wenn sich dies bestätigt, würden wohl auch die Formeln obiger Ketoaldehyde $R.CO.\overset{R}{C}H.COH$ in $R.CO.\overset{R}{C}:C<^{H}_{OH}$ abzuändern sein.

Es würde sich dann mit der Ameisensäure ähnlich verhalten wie mit der salpetrigen Säure, welche einerseits als einwerthige Nitrosogruppe $(NO)'$, andererseits als zweiwerthige Oximidogruppe $(N.OH)''$ in andere Verbindungen eintreten kann. Es sollen diese Untersuchungen auch auf andere Formylverbindungen, namentlich Salicylaldehyd und Formanilid, ausgedehnt werden; manches im Verhalten des letzteren Körpers scheint besser mit der Formel $C_6H_5 . N : C<^{H}_{OH}$ wie mit der sonst gebräuchlichen Formel $C_6H_5 . NH . COH$ übereinzustimmen.

---

588. M. Schöpff: Ueber den Ersatz des Halogenatomes im Benzolkern durch den Anilinrest.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

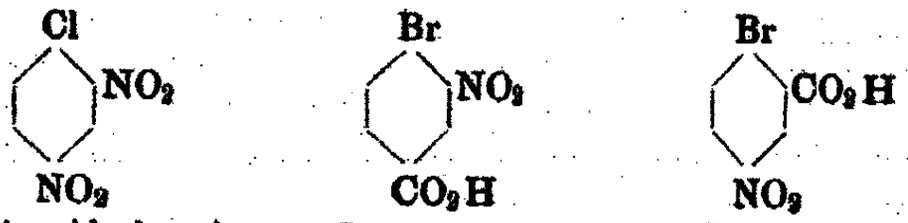
(Vorgetragen in der Sitzung vom 9. December vom Verfasser.)

Die Fähigkeit, das Halogenatom des Benzolkernes durch andere Gruppen zu ersetzen, ist gebunden an das Vorhandensein von Nitrogruppen, deren Anzahl und Stellung gegenüber dem Halogen für die Beweglichkeit des letzteren von Bedeutung ist. Bei Gegenwart nur einer Nitrogruppe neben dem Halogen erfolgt der Austausch des letzteren gegen den Anilinrest nur dann, wenn die Nitrogruppe in der Orthostellung sich befindet, während dieselbe in der Parastellung zum Halogen einen Austausch des letzteren durch die Anilidogruppe nicht herbeizuführen vermag, wie ich früher gezeigt habe[1]). Die Metanitrohalogenbenzole reagiren auch nicht mit alkoholischer Kalilauge oder Ammoniak, noch viel weniger mit Anilin. Ist dagegen gleichzeitig eine zweite Nitrogruppe vorhanden wie im Clemm'schen Dinitrochlorbenzol ($Cl : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4$), so erfolgt ein Ersatz des Halogens mit grosser Leichtigkeit durch den Anilinrest. Die Reactionsfähigkeit wird noch gesteigert durch das Hinzutreten einer dritten Nitrogruppe, wie im Pikrylchlorid ($Cl : NO_2 : NO_2 : NO_2 = 1 : 2 : 4 : 6$). Durch Anhäufung der Nitrogruppen wird also die Beweglichkeit des Halogens erhöht, vorausgesetzt, dass sie in der *o*- oder *p*-Stellung zu letzterem stehen. Es war nun nicht unwahrscheinlich, dass durch theilweise Ersetzung der Nitrogruppen durch eine andere Atomgruppe mit negativem Charakter, z. B. die Carboxylgruppe, eine

---

[1]) Diese Berichte XXII, 903.

gleiche leichte Ersetzbarkeit des Halogens durch den Anilinrest erzielt werden würde. Von dieser Ansicht geleitet, habe ich das Verhalten der *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 4 : 3$) und der *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure ($CO_2H : Br : NO_2 = 1 : 2 : 5$) gegen Anilin untersucht. Beide Säuren besitzen dieselbe Vertheilung der Atomgruppen wie das Clemm'sche Dinitrochlorbenzol, indem bei der ersteren die in der Parastellung, bei der letzteren die in der Orthostellung befindliche Nitrogruppe durch die Carboxylgruppe ersetzt ist, wie folgendes Schema zeigt:



Dinitrochlorbenzol von Clemm | *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure | *o*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure

Wie die Versuche ergeben haben, erfolgt in beiden Fällen der Ersatz des Halogens durch den Anilinrest mit grosser Leichtigkeit, indem man zu Körpern gelangt, die sich als nitrirte Diphenylamincarbonsäuren auffassen lassen gemäss der Gleichung:

$$C_6H_3\begin{cases}Br\\NO_2\\CO_2H\end{cases} + C_6H_5 . NH_2 = HBr + C_6H_3\begin{cases}NH . C_6H_5\\NO_2\\CO_2H\end{cases}.$$

Ich beabsichtige dann noch die Einwirkung von Anilin auf eine *o*-Bromisophtalsäure zu untersuchen in der Voraussetzung, dass auch die Anwesenheit von zwei Carboxylgruppen und zwar in der Ortho- und Parastellung neben dem Halogen einen Ersatz desselben durch den Anilinrest ermöglichen werde. In einer ersten Mittheilung erlaube ich mir, die Resultate anzuführen, die ich bisher erhalten habe bei der

1. Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure.

m-Nitro-*p*-anilidobenzoësäure (*m*-Nitrodiphenylamin-*p*-carbonsäure) $C_6H_5 . NH . C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Erhitzt man in einem Kolben *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure (20 g) mit einem Ueberschuss von Anilin (30—40 g), so geht die Säure allmählich in Lösung, während die Flüssigkeit sich anfangs gelb, dann roth, schliesslich tief dunkelroth färbt; sobald dieselbe zu sieden beginnt, muss das Feuer entfernt werden, da häufig eine ziemlich heftige Reaction eintritt und sich dann eine beträchtliche Menge Farbstoff bildet. Man erhält daher die Temperatur der Flüssigkeit in der Nähe des Siedepunktes und schüttelt wiederholt den Kolbeninhalt um. Beim Erkalten erstarrt die ganze Masse zu schönen rothen Krystallen,

die nach Entfernung des überschüssigen Anilins durch Waschen mit verdünntem Alkohol (circa 30—40 pCt.) fast analysenrein sind. Der Schmelzpunkt der wiederholt aus Eisessig, dann Alkohol umkrystallisirten Substanz lag bei 254°. Die Ausbeute ist fast quantitativ (ca. 95 pCt.).

Elementaranalyse:

Ber. für $C_{13}H_{10}N_2O_4$			Gefunden			
C_{13}	156	60.46	61.07[1])	—	—	60.37 pCt.
H_{10}	10	3.87	4.24	—	—	3.69 »
N_2	28	10.85	—	10.75	10.84	— »
O_4	64	24.82	—	—	—	— »
	258	100.00				

Der Körper löst sich gut in Alkohol und krystallisirt daraus in granatrothen Nadeln, auf Zusatz von Wasser zur alkoholischen Lösung fällt er in orangegefärbten Nadeln aus; er ist auch gut in Aceton, Amylalkohol, Chloroform löslich, weniger in Benzol und wird von Ligroïn gar nicht aufgenommen. Alkalien nehmen die Säure leicht auf; sie bildet gut charakterisirte Salze, von denen ich das Natron- und Baryumsalz näher untersucht habe.

Natronsalz.

Auf Zusatz der berechneten Menge Natrium zur alkoholischen Lösung der Säure wird ein in rothen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Salz erhalten, das wasserfrei ist; die Blättchen gehen auf Zusatz von Wasser in ein wasserhaltiges, in orangefarbenen Nadeln krystallisirendes Salz über. Interessant ist es, den Vorgang unter dem Mikroskop zu verfolgen. An den Stellen, wo das Wasser mit den Blättchen in Berührung kommt, zerspringen dieselben plötzlich und werden in ein Haufwerk kleiner Nadeln aufgelöst. Die Blättchen haben die Zusammensetzung $C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2Na$:

	Berechnet	Gefunden
Na	8.22	8.06 pCt.

Die Nadeln, $C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2Na + H_2O$, die das Krystallwasser bei 100° verlieren.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	6.05	5.91 pCt.
Na	8.22	8.19[2]) »

Auf Zusatz von Metallsalzen zur wässrigen Lösung des Natronsalzes scheiden sich gelb bis orangegefärbte, krystallinische oder amorphe, wenig lösliche Salze aus.

---

[1]) Mit dem Rohproduct ausgeführt.

[2]) Für das wasserfreie Salz.

Baryumsalz.

Es bildet orangegefärbte, kleine Nadeln und hat die Zusammensetzung: $(C_6H_5.NH.C_6H_3.(NO_2)CO_2)_2Ba + 3H_2O$; das Wasser entweicht bei 100°.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	7.65	7.98 pCt.
Ba [1])	21.04	20.78 »

Das Calciumsalz bildet gelbe, kleine Nadeln;
Das Bleisalz einen gelben, krystallinischen Niederschlag;
Das Kupfersalz gelbe Flocken;
Das Eisensalz orangegefärbte, feine Nadeln;
Das Silbersalz orangegefärbte Flocken.

E. Hintzmann hat, wie ich zufällig in Kekulé's Lehrbuch der organischen Chemie fand, die Einwirkung von Anilin auf *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure schon früher beschrieben [2]). Er bezeichnet den dabei entstehenden Körper aber als Bromnitrobenzanilid, indem er voraussetzte, dass die Reaction in demselben Sinne verlaufen würde, wie bei der Einwirkung von Anilin auf *o*- oder *p*-Brombenzoësäure. In diesen Fällen entsteht das entsprechende Säureanilid. Nach dem Ergebniss meiner Versuche schien mir hier ein Irrthum vorzuliegen; diese Vermuthung habe ich bestätigt gefunden durch Darstellung des Bromnitrobenzanilids aus dem entsprechenden Chlorid. Hr. Grohmann hat diese Versuche ausgeführt und wird darüber in einiger Zeit ausführlich berichten. Hier will ich nur erwähnen, dass das *p*-Brom-*m*-nitrobenzanilid ein bei 155° schmelzender, in orangefarbenen quadratischen Tafeln oder Nadeln krystallisirender Körper ist, der also gänzlich verschieden von dem durch Einwirkung von Anilin auf Bromnitrobenzoësäure erhaltenen Körper ist. Das Brom im Bromnitrobenzanilid ist durch Einwirkung von Anilin durch den Anilinrest ersetzt worden. Das nach der Gleichung:

$$C_6H_3(NO_2)<^{Br}_{CO}.NH.C_6H_5 + 2C_6H_5.NH_2$$
$$= C_6H_5.NH_2HBr + C_6H_3(NO_2)<^{NH.C_6H_5}_{CO.NH.C_6H_5}$$

entstandene *m*-Nitro-*p*-anilidobenzanilid bildet sich sofort, wenn man Bromnitrobenzoylchlorid mit 4 Mol. Anilin zum Sieden erhitzt, während bei Anwendung von 2 Mol. und Einhaltung einer gewissen Temperatur das Bromnitrobenzanilid entsteht. Wie es möglich gewesen ist, dass Hintzmann bei der Elementaranalyse des aus Anilin und *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure erhaltenen Körpers — eine Kohlen- und Wasser-

[1]) Für das wasserfreie Salz.
[2]) E. Hintzmann, Inaug.-Diss., Hannover 1876, S. 18.

stoff-, sowie zwei Stickstoffbestimmungen wurden ausgeführt — für das Anilid stimmende Zahlen erhalten hat, ist mir nicht erklärlich, da die procentische Zusammensetzung der beiden fraglichen Körper eine beträchtlich verschiedene ist:

		Berechnet			
für $C_6H_3(NO_2)<^{Br}_{CO.NHC_6H_5}$			für $C_6H_3(NO_2)<^{NH.C_6H_5}_{CO_2H}$		
C_{13}	156	48.60	C_{13}	156	60.46 pCt.
H_9	9	2.80	H_{10}	10	3.87 »
N_2	28	8.72	N_2	28	10.85 »
O_3	48	14.96	O_4	64	24.82 »
Br	80	24.92		258	100.00
	321	100.00			

Eine Brombestimmung in dem als Bromnitrobenzanilid bezeichneten Körper auszuführen, hat Hintzmann unterlassen; schon bei der Kupferprobe würde ihm nicht entgangen sein, dass der aus Anilin und Bromnitrobenzoësäure erhaltene Körper auch nicht die geringste Spur einer Flammenfärbung zeigt, also nicht halogenhaltig sein kann.

m-Nitro-*p*-anilidobenzoësäureäthyläther, $C_6H_5.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2.C_2H_5$.

Man leitet bis zur Sättigung trocknes Salzsäuregas in die absolut alkoholische Lösung der Nitrosäure und erhitzt dann einige Zeit zum Sieden. Beim Erkalten scheidet sich der Aether in sehr schön ausgebildeten hexagonalen Krystallen aus, die man auf einem Filter sammelt und mit verdünntem Alkohol (ca. 30 pCt.) bis zum Verschwinden der Chlorreaction wäscht. Die Krystalle sind analysenrein.

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_4$		Gefunden		
C_{15}	180	62.94	63.09	—	pCt.
H_{14}	14	4.89	5.29	—	»
N_2	28	9.79	—	9.99	»
O_4	64	22.38	—	—	»
	286	100.00			

Der Aether schmilzt bei 123°, löst sich in Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol, etwas auch in Aether, fast gar nicht in Ligroïn. Herr Dr. Fock hat mit gewohnter Liebenswürdigkeit eine krystallographische Bestimmung des Aethers ausgeführt, wofür ich ihm hiermit meinen besten Dank sage. Er theilt mir folgendes darüber mit:

»Krystallsystem: hexagonal, rhomboëdrisch-hemiëdrisch,

$a:c = 1:2.1119$.

Beobachtete Formen:

$r = k\,[10\bar{1}1]\,R$.

Die gelb gefärbten Krystalle zeigen nur das primäre Rhomboëder und sind meist tafelförmig nach einer Fläche desselben und höchstens 3 mm lang und 1 ½ mm dick. Weitere Formen konnten an keinem Individuum aufgefunden werden:

$$r : r = (10\bar{1}1) : (\bar{1}101) = 106^{\circ}\,30'.$$

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Rhomboëder r. Eine Platte nach der Basis behufs optischer Untersuchung konnte wegen des losen Gefüges der Krystalle nicht hergestellt werden.«

m-Amido-*p*-anilidobenzoësäure, $C_6H_5 . NH . C_6H_3(NH_2)CO_2H$.

Die Reduction der *m*-Nitro-*p*-anilidobenzoësäure gelingt am besten mit alkoholischem Schwefelammonium durch zweistündiges Erhitzen im Einschlussrohr bei 120°. Man verdampft den Alkohol zum grössten Theil, kocht mit verdünnter Salzsäure, um den Schwefel abzuscheiden, und fällt mit essigsaurem Natron. Die Amidosäure fällt in weissen Flocken aus, die durch Umkrystallisiren aus Wasser in kleinen weissen Nadeln erhalten werden; an der Luft färben sie sich schwach röthlich, im trocknen Zustande über Schwefelsäure halten sie sich lange weiss. Beim Umkrystallisiren aus Wasser erhält man die Säure nur dann schön weiss, wenn man heiss filtrirt und das Filtrat möglichst schnell abkühlt. Der Schmelzpunkt liegt bei 153°; die Analyse lieferte folgende Werthe:

	Ber. für $C_{13}H_{12}N_2O_2$		Gefunden		
C_{13}	156	68.42	67.95	—	pCt.
H_{12}	12	5.26	5.71	—	»
N_2	28	12.28	—	12.27	»
O_2	32	14.04	—	—	»
	228	100.00			

Die Amidosäure löst sich leicht in Alkohol, sehr leicht in Aceton, Chloroform, weniger in Benzol und ist unlöslich in Ligroïn; in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach röthlicher Farbe, die auf Zusatz einer Spur Salpetersäure tief dunkelroth wird.

Die basische Natur der Amidosäure ist nicht sehr stark ausgeprägt; das salzsaure Salz wird schon durch Wasser zerlegt. Man erhält es auf Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure zur Lösung der Säure in absolutem Alkohol in Nadeln, am besten und in analysenreinem Zustande beim Einleiten von trocknem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Amidosäure.

Berechnet für $C_6H_5 . NH . C_6H_3(NH_2 . HCl)CO_2H$		Gefunden
Cl	12.14	12.23 pCt.

Als Säure ist der Körper leicht in Alkalien löslich.

Beim Erhitzen der Amidosäure über ihren Schmelzpunkt tritt Aufschäumen ein, ein Zeichen, dass eine Zersetzung stattfindet. Bei der Destillation der reinen Säure unter gewöhnlichem Druck wird in geringer Menge ein bräunlich gefärbtes Oel erhalten, das sich als Base zu erkennen gab. Mit concentrirter Salzsäure befeuchtet, wird es sofort fest und in Wasser leicht löslich, auf Zusatz von Ammoniak fällt aus der wässerigen Lösung ein aus Wasser in farblosen Nadeln krystallisirender Körper aus, der bei 79—80° schmolz. In seinen Eigenschaften zeigt er noch gewisse Aehnlichkeit mit der Amidosäure, hat aber die Fähigkeit, sich in Alkalien zu lösen, verloren. Die Zersetzung erfolgt jedenfalls nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.NH.C_6H_3(NH_2)CO_2H = C_6H_5.NH.C_6H_4.NH_2 + CO_2;$$

mithin ist die Base als *o*-Amidodiphenylamin (Phenyl-*o*-phenylendiamin) aufzufassen. Zum Vergleich habe ich dieselbe aus dem früher von mir beschriebenen *o*-Nitrodiphenylamin[1]) durch Reduction mit alkoholischem Schwefelammonium dargestellt; der so erhaltene Körper stimmt in seinen Eigenschaften vollkommen mit dem vorherigen überein.

Die Base färbt sich an der Luft in feuchtem Zustande schwach röthlich, in concentrirter Schwefelsäure löst sie sich mit schwach rother Farbe, die beim Erhitzen schön bordeauxroth, schliesslich missfarben wird; sie löst sich in Alkohol, Aceton, Benzol, sehr leicht in Chloroform, wenig in Ligroïn. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur Lösung der Base in Salzsäure entsteht eine tief dunkelrothe Färbung; nach einigem Stehen tritt die Ausscheidung eines braunrothen, in Alkohol, Aceton mit fuchsinrother Farbe löslichen Niederschlages ein, der mit concentrirter Schwefelsäure eine violette Färbung giebt, die beim Erhitzen schön carminroth wird, desgleichen beim Verdünnen mit Wasser.

Phenylazimidobenzoësäure.

Durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die *p*-Anilido-*m*-amidobenzoësäure entsteht eine Azimidoverbindung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5.NH.C_6H_3.CO_2H + HNO_2 = C_6H_5.N{-}C_6H_3.CO_2H + 2H_2O.$$

H_2N $\qquad$ $N{=}N$

Setzt man verdünnte Natriumnitritlösung zur Lösung der Amidoanilidobenzoësäure in verdünnter Salzsäure, so scheidet sich sofort ein rosa gefärbter Niederschlag aus, der die Azimidoverbindung darstellt. Besser erhält man sie auf folgende Weise. 1 g Amidoanilidobenzoësäure wurde in 20 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 2 ccm Amylnitrit und einige Tropfen concentrirter Salzsäure gesetzt; die Lösung färbt sich allmählich roth und alsbald fällt ein krystallinischer Nieder-

[1]) Diese Berichte XXII, 903.

schlag, der aus Alkohol umkrystallisirt rosa gefärbte, bei 272° schmelzende Nadeln liefert.

	Ber. für $C_{18}H_9N_3O_2$		Gefunden		
C_{18}	156	65.27	65.18	—	pCt.
H_9	9	3.77	4.35	—	»
N_3	42	17.57	—	17.58	»
O_2	32	13.39	—	—	»
	239	100.00.			

m-Amido-*p*-anilidobenzoësäureäthyläther, $C_6H_5.NH.C_6H_3(NH_2)CO_2.C_2H_5$.

Der Aethyläther entsteht leicht durch Reduction des entsprechenden Nitroanilidobenzoësäureäthers mit alkoholischem Schwefelammonium. Zur Reinigung löst man ihn in Alkohol und fällt mit Wasser, aus der anfangs milchigen Flüssigkeit scheiden sich nach einigem Schütteln glänzende weisse Blättchen ab, die bei 76—77° schmelzen.

	Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N	10.94	11.29 pCt.

In derselben Weise wie auf Anilin wirkt die *p*-Brom-*m*-nitrobenzoësäure auch auf dessen Homologe und Derivate ein.

Einwirkung auf *p*-Toluidin.

m-Nitro-*p*-toluidobenzoësäure. $CH_3.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Gleiche Gewichtsmengen *p*-Toluidin und Bromnitrobenzoësäure werden langsam in einem Kolben zusammengeschmolzen. Bei stärkerem Erhitzen wird der Kolbeninhalt plötzlich fest und bildet eine rothe Krystallmasse. Der Schmelzpunkt der gereinigten Verbindung liegt bei 257°.

	Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_4$	Gefunden
N	10.29	10.41 pCt.

Die Verbindung entspricht in ihrem Verhalten ganz der Nitroanilidobenzoësäure.

Einwirkung auf *o*-Amidophenol.

m-Nitro-*p*-oxyanilidobenzoësäure. $HO.C_6H_4.NH.C_6H_3(NO_2)CO_2H$.

Gleiche Mengen Amidophenol und Bromnitrobenzoësäure werden mit etwas Alkohol im Einschlussrohr 7 Stunden auf 120° erhitzt; man verjagt den Alkohol, nimmt in Ammoniak auf und fällt mit einem Ueberschuss von Säure, um gleichzeitig nicht in Reaction gegangenes Amidophenol zu entfernen. Zur Reinigung empfiehlt es sich, den Körper mehrmals in Alkali aufzunehmen und mit Säuren zu fällen;

schliesslich löst man ihn in Alkohol und fällt mit Wasser. Er bildet braune kleine Nadeln, die bei 260—261° schmelzen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_{19}H_{10}N_2O_4$	Gefunden
N	10.22	9.95 pCt.

Die Verbindung ist etwas in heissem Wasser löslich, gut in Alkohol, sehr leicht in Aceton, schwierig in Benzol, Chloroform und Ligroïn.

584. Nicolaus Zelinsky und Marc Feldmann: Ueber symmetrisches Diphenyltrimethylencyanid und symmetrische Diphenylglutarsäure.

(Eingegangen am 13. November.)

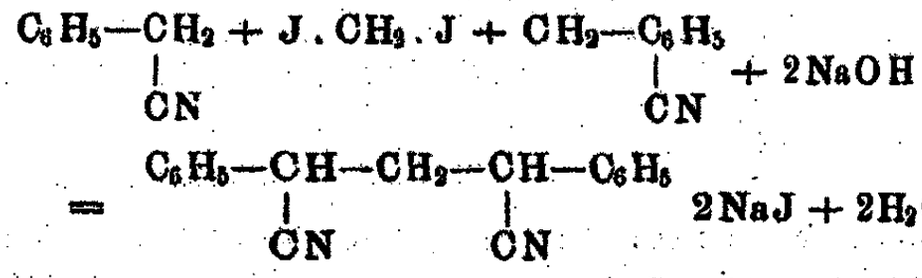
Es ist kürzlich [1]) von dem Einen von uns bewiesen, dass die symmetrische Dimethylglutarsäure in zwei isomeren Modificationen zu existiren vermag. Indem wir zur Erledigung der Frage über die Isomerie solcher gesättigten Verbindungen schritten, die auf Grund der Structurtheorie nur in einer Modification auftreten dürfen, wurden wir ganz natürlich zu der symmetrischen Diphenylglutarsäure geführt, die uns synthetisch darzustellen gelang.

Das Hauptziel dieser Abhandlung war, zu untersuchen, ob die Existenz von zwei isomeren symmetrischen Diphenylglutarsäuren möglich ist. Die von uns erhaltene Diphenylglutarsäure enthält, ihrer Synthese aus Methylenjodid und Benzylcyanid nach, zwei asymmetrische Kohlenstoffatome und sollte demgemäss vom Standpunkte der van't Hoff-Le Bel'schen Theorie wenigstens in zwei isomeren Modificationen erhalten werden. Bei der vorliegenden Untersuchung verwandten wir um so grössere Aufmerksamkeit, als es uns, auf Grund einiger theoretischen Ueberlegungen, die wir jetzt noch nicht darthun wollen, sehr wahrscheinlich war, dass, abgesehen von der vollständigen Analogie der Structur der symmetrischen Dimethylglutarsäuren und der Diphenylglutarsäure, die letztere gemäss ihrer Synthese aus Benzylcyanid und Methylenjodid doch nur in einer Modification existiren wird. Die weitere Aufklärung dieser Frage wird nächstens von uns untersucht; einstweilen erlauben wir uns, die folgenden bis jetzt erhaltenen experimentellen Ergebnisse mitzutheilen.

[1]) Journal d. Russ. chem. Gesellsch. XXI, 389. Siehe auch diese Berichte XXII, 2823.

α-α-Diphenyltrimethylencyanid.

Zur Darstellung des α-α-Diphenyltrimethylencyanids liessen wir Benzylcyanid, Methylenjodid und trockenes Natron, d. i. unter Anwendung von Victor Meyer's »Natronmethode« [1]), aufeinander wirken. 23.4 g Benzylcyanid wurden mit 26.8 g Methylenjodid gemischt und zur erhaltenen Mischung in kleinen Mengen 8 g pulveriges geschmolzenes Aetznatron zugefügt. Die Mengen der angewandten Substanzen entsprachen der Gleichung:



Der Kolben mit der erwähnten Mischung wurde mit einem aufrecht stehenden Kühler in Verbindung gebracht und zur Einleitung der Reaction mit einer blauen Flamme erhitzt. Sobald die stürmisch verlaufende Reaction eintritt, muss die Flamme entfernt werden. Lässt sie nach, so wird der Kolben noch ein wenig erhitzt und somit das Ende der Einwirkung erzielt. Innerhalb 10—15 Minuten hat sich derart im Kolben eine ansehnliche Menge von Jodnatrium gebildet, das von einer schweren, dunklen und wenig beweglichen öligen Schicht bedeckt ist. Das ölige Product wird abgegossen, Jodkalium mit Aether gewaschen, die ätherische Lösung zum Product zugegeben und nach dem Abdestilliren des Aethers das Oel mit Wasserdämpfen destillirt, um nicht angegriffenes Methylenjodid und Benzylcyanid zu isoliren. Das mit Wasserdämpfen nicht übergehende Oel wurde vom Wasser getrennt und in heissem Alkohol gelöst.

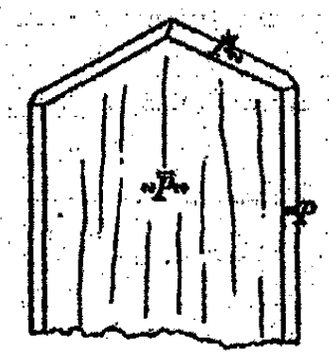
Aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Abdampfen des Alkohols an der Luft sehr schöne, gut ausgebildete Krystalle ab, die abgepresst und aus Alkohol umkrystallisirt wurden.

Die nähere Untersuchung zeigte, dass diese Krystalle nichts anderes, als das von uns gesuchte Nitril der Diphenylglutarsäure ist. Die Untersuchung der Krystallform von dieser Substanz wurde auf unsere Bitte von Herrn Privatdocent Prendel ausgeführt, der uns Folgendes mittheilt:

»Die Krystalle der untersuchten Substanz besitzen eine plattenartige Gestalt und sind zu fächerförmigen Aggregaten und Stäben angeordnet. Ihre Grösse beträgt von 0.5—1.5 mm. Bei der Untersuchung unter dem Mikroskope im parallelpolarisirten Lichte erwiesen sie sich doppelbrechend; sie besitzen eine starke Doppelbrechung,

[1]) Ann. Chem. Pharm. **250**, 123.

indem sie in den feinsten Schuppen die Interferenzfarben der ersten Ordnung geben. Auf allen Schnitten tritt bei ihnen eine gerade Auslöschung statt, sie gehören demnach dem rhombischen System an. Alle stellen sie Combinationen von einem Prisma, einem Brachydoma und einem Macropinakoïd vor, siehe die beiliegende Figur. Beim Zerquetschen mit dem Deckgläschen geben sie eine Reihe von Spalten, die dem Brachypinakoïd parallel sind; man darf also mit Recht annehmen, dass die vollkommenste Spaltbarkeit dieser Ebene parallel gerichtet ist. Bei zwei und zwanzig Krystallen



wurde der Winkel der Brachydoma gemessen (im brachydiagonalen Schnitte unter dem Mikroskop) und das Mittel dieser Messungen gab 128°. Da aber hier keine andere Domen gefunden waren, so berechnet sich das Verhältniss der Parameter, indem wir diese Dome für die Hauptdome annehmen, zu:

$$\breve{b} : \acute{c} = 1 : 0{,}4877.$$

Das Verhältniss $\breve{a} : \bar{b}$ konnte nicht berechnet werden, weil kein einziger Krystall mit einer guten Ausbildung der Prismenflächen vorhanden war.«

Die Verbrennungen dieser Substanz gaben folgende Resultate:

I. 0.1589 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0.4863 g Kohlensäure und 0.0838 g Wasser.

II. 0.1255 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0.3820 g Kohlensäure und 0.0658 g Wasser.

III. 0.1532 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben bei Bar. von 0^0 = 762 mm und bei $t^0 = 18^0$ ein Volum von 15.1 ccm feuchten Stickstoffs.

	Versuch I.	II.	III.	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$
C	83.45	83.01	—	82.93 pCt.
H	5.87	5.82	—	5.69 »
N	—	—	11.41	11.38 »
			Sa. 100.24 pCt.	

Zur Ermittelung des Moleculargewichtes dieses Körpers benutzten wir Raoult's Methode [1]).

I. Versuch in Essigsäure. Gew. der Essigsäure = 21.2416; Gew. der Substanz = 0.0694 g; die Erniederung des Gefrierpunktes = 0.055°.

II. Versuch in Benzol. Gew. des Benzols = 15.660 g; Gew. der Substanz = 0.1473 g; Erniederung des Gefrierpunktes = 0.185°.

---

[1]) Unter Anwendung des Beckmann'schen, in 1/100 Grade getheilten Thermometers. Zeitschrift f. physik. Chem. II, 644.

	Versuch I.	Versuch II.	Ber. für $C_{17}H_{14}N_2$
	232	249	246

Wir hatten es hiernach in der That mit dem Nitril der symmetrischen Diphenylglutarsäure zu thun, denen beiden auf Grund ihrer von uns ausgeführten synthetischen Darstellung folgende Formeln zuzuschreiben sind:

$$C_6H_5.\underset{\underset{CN}{|}}{CH}.CH_2.\underset{\underset{CN}{|}}{CH}.C_6H_5 \qquad C_6H_5.\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}.CH_2.\underset{\underset{COOH}{|}}{CH}.C_6H_5$$

Der Schmelzpunkt des Nitrils liegt bei 70—71°. Die Ausbeute ist genügend: aus 23.4 g Benzylcyanid und den entsprechenden Quantitäten von Methylenjodid und Natron werden bei der ersten Krystallisation 8 g reinen Nitrils erhalten, während die Mutterlauge noch eine verhältnissmässig ansehnliche Menge enthält.

Symmetrische Diphenylglutarsäure.

Das Product der Einwirkung von Methylenjodid auf Benzylcyanid, das nach dem Abdestilliren mit Wasserdämpfen von dem nicht angegriffenen Methylenjodid und Benzylcyanid im Kolben blieb, wurde in wenig Alkohol gelöst und zu einer starken wässerigen Lösung von Aetzkali zugegossen. Die Verseifung des Nitrils verläuft schnell und ist nach 6—8 stündigem Erwärmen völlig beendet. Beim Ansäuern der Lösung mit Salzsäure fällt eine organische Säure, als ein sehr schweres und dichtes Oel nieder, das nach kurzer Zeit erstarrt. Die Säure ist sehr schwer löslich, sogar im heissen Wasser, aus dem sie sich aber umkrystallisiren lässt. Beim Erkalten der wässerigen Lösung scheidet sich die symmetrische Diphenylglutarsäure in kleinen Nadeln aus, die sich knospenartig gruppiren. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 164°.

Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0.1465 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0.3867 g Kohlensäure und 0.0775 g Wasser.

II. 0.1142 g Substanz mit Kupferoxyd verbrannt gaben 0.3010 g Kohlensäure und 0.0613 g Wasser.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_{17}H_{16}O_4$
C	71.98	71.87	71.83 pCt.
H	5.87	5.96	5.63 »

Aus der Säure wurde durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat ein Silbersalz erhalten und analysirt:

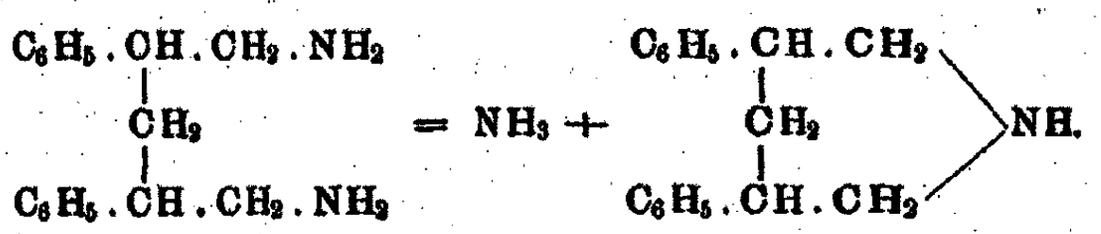
0.1580 g Silbersalz gaben beim Glühen 0.0647 g Silber.

	Gefunden	Ber. für $C_{17}K_{14}Ag_2O_4$
Ag	43.09	43.37 pCt.

Nachdem sich auf solche Weise die in heissem Wasser schwer lösliche Säure als die von uns gesuchte symmetrische Diphenylglutarsäure erwiesen hatte, wandten wir uns natürlich zu der wässerigen Lösung und hofften darin eine löslichere isomere Säure zu finden. Durch vielfaches Extrahiren dieser Lösung gelang es, ganz geringe Mengen einer organischen Säure in Form von kleinen Platten zu erhalten, deren Schmelzpunkt bei 72 — 74° liegt. Sehr wahrscheinlich liegt die Phenylessigsäure vor, entstanden durch Verseifung kleiner Mengen Benzylcyanids, welches bei der Destillation mit Wasserdämpfen nicht völlig abgetrieben war.

Es ist also durch das vorläufige Studium der symmetrischen Diphenylglutarsäure einstweilen die Existenz von nur einer Modification constatirt. Die nächste Untersuchung muss die Frage entscheiden, in wie weit die von uns gemachte Voraussetzung betreffs der Existenz nur einer symmetrischen Diphenylglutarsäure richtig ist. Diese Frage in Verbindung mit der zweifachen Isomerie der symmetrisch substituirten Glutarsäuren, die synthetisch aus α-Cyanpropionsäureester und Methylenjodid dargestellt werden, wird jetzt im hiesigen Laboratorium von Einem von uns zusammen mit einigen seiner Mitarbeiter untersucht.

Was das beschriebene Nitril betrifft, so scheint es als sehr interessantes Material für weitere synthetische Arbeiten dienen zu können. Wir denken durch Reduction daraus das symmetrische Diphenylpentamethylendiamin, und aus diesem Diphenylpiperidin folgender Gleichung gemäss darzustellen:



Der Versuch der Umwandlung des Nitrils der Diphenylglutarsäure in Diphenylpiperidin wird zum Gegenstande des nächsten Studiums für Einen von uns (für M. Feldmann) sein.

Odessa, im November 1889. Organische Abtheilung des chem. Laboratoriums der Universität.

585. Nicolaus Zelinsky: Ueber Methylenmalonsäureäthyläther und sein bimeres Polymer.

(Eingegangen am 27. November.)

Vor einiger Zeit mit dem Aufsuchen einer neuen Darstellungsweise der α-substituirten Acrylsäuren beschäftigt, untersuchte ich die Reaction des Methylenjodids auf die Natriumverbindungen der monosubstituirten Malonsäureester in Gegenwart von Natriumalkoholat. Der dazu dienende Weg könnte wie folgt ausgedrückt werden:

$$R-C(CO.OC_2H_5)_2-Na + CH_2J_2 + C_2H_5ONa = 2NaJ + R-C(CO.OC_2H_5)_2-CH_2.OC_2H_5.$$

Der so erhaltene Ester sollte beim Verseifen eine Säure:

$$R-C(COOH)_2-CH_2.OC_2H_5$$

geben, die beim Destilliren die Elemente der Kohlensäure und des Alkohols abgeben und sich in eine α-substituirte Acrylsäure verwandeln dürfte, im Sinne der Gleichung:

$$R-C(CH_2.OC_2H_5)(COOH)-CO.OH = CO_2 + C_2H_5.OH + R-C(=CH_2)-COOH.$$

Da der Malonsäureäthyläther viel leichter als sein Monosubstituent in reinem Zustande zu haben ist, untersuchte ich zunächst die Reaction von Methylenjodid auf Natriummalonsäureäthyläther in Anwesenheit des Natriumalkoholats. Was die Einwirkung von Methylenjodid auf Natriummalonsäureäthyläther betrifft, so finden wir in der Literatur folgende Angaben: Guthzeit und Dressel[1]) liessen auf 2 Moleküle Malonsäureester 1 Molekül Methylenjodid einwirken und erhielten dabei ausschliesslich Methylendimalonester, der sich bei Verseifung und weiterer Abspaltung der Elemente der Kohlensäure in die Glutarsäure umwandelte.

---

[1]) Diese Berichte XXI, 2334.

Die zweite Angabe rührt von Tanatar[1]) her, der, um eine mit der Maleïn- oder Fumarsäure isomere oder identische Säure zu erhalten, die sogenannte Dinatriumverbindung des Malonesters auf Methylenjodid reagiren liess, und dabei, nach Verseifung des Rohproductes durch Kali, eine Säure von der Zusammensetzung $C_6H_{10}O_5$ — die Paradipimalsäure — erhielt.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Methylenjodid bei Anwesenheit des Natriumalkoholats auf den Natriummalonsäureester hatte ich Gelegenheit, mich zu überzeugen, dass die Reaction nicht im Sinne des oben angeführten Schemas verläuft — es gelingt nicht, beide Atome Jod im Methylenjodid einerseits durch den Rest des Malonsäureesters, andererseits durch die Aethoxylgruppe zu ersetzen. Als Hauptproduct erhält man den noch unbekannten Methylenmalonsäureäthyläther in der Form seines bimeren Polymeres. Da Guthzeit, Dressel und Tanatar die Bildung und Polymerisirung des Methylenmalonsäureesters nicht erwähnen, möchte ich in dieser Mittheilung einige Eigenschaften und Reactionen des Methylenmalonsäureesters beschreiben, der wegen seiner Isomerie mit den Estern der Fumar- und Maleïnsäure eine nicht uninteressante Substanz zu sein scheint.

Zunächst wurden 16 g Malonester, 26.8 g Methylenjodid und 4.6 g Natrium zusammengebracht und die Reaction auf folgende Weise ausgeführt: zu der alkoholischen Lösung des Natriums fügte ich den Malonsäureester zu, dann wurde zu der noch warmen Masse des Natriummalonsäureesters die ganze Quantität des Methylenjodids zugegeben, der zunächst in der Flüssigkeit untersinkt, sich dann aber beim Umschütteln rasch löst; dabei ist die Ausscheidung des Jodkaliums und eine ganz ansehnliche Erwärmung zu bemerken, so dass der Alkohol in's Sieden geräth.

Um die Einwirkung vollständig zu Ende zu bringen, wurde die Mischung noch etwa zehn Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, bis die Reaction neutral geworden war. Bei Zugabe von Wasser schied sich ein Oel ab, das durch Aether extrahirt wurde. Der Aether wurde dann abdestillirt und das ölartige Product mit Wasserdampf destillirt, um nicht angegriffenes Methylenjodid und Malonsäureester zu entfernen. Das im Destillationsgefässe gebliebene Oel wurde durch Aether extrahirt, durch Chlorcalcium getrocknet und nach dem Entfernen des Aethers im luftverdünnten Raume destillirt. Die Temperatur stieg rasch, und bei 120—130 mm Druck und einer Temperatur von 215 bis 225° ging ohne Zersetzung eine Substanz über, die nach kurzer Zeit noch in der Vorlage zu einer weissen, harten Masse erstarrte; das zweite Destillat (das kleinere) wurde bei demselben Drucke und bei 225—235° aufgefangen; es erstarrte auch sehr rasch zu einer

[1]) Berichte d. neuruss. Gesellsch. d. Naturforscher I, 13.

weissen, harten Masse, die ihrer Consistenz nach an Paraffin erinnerte; das dritte Destillat, das allerkleinste, wurde bei 235—260° aufgefangen und erstarrte nicht mehr.

Die paraffinartige Substanz ist in Wasser so gut wie ganz unlöslich, löst sich ziemlich schwer in Aether, Benzol und Alkohol; aus einer wässerig-alkoholischen heissen Lösung fällt sie beim Erkalten aus. Unter dem Mikroskop ist in der Substanz eine krystallinische Structur nicht zu bemerken, und sie sieht aus wie kleine Körnchen von Stärke. Diese Eigenschaften wiesen schon theilweise auf die polymere Natur der von mir erhaltenen Substanz hin. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 155—156° C. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure im luftleeren Raume wurde die Substanz analysirt [1]).

I. 0.1526 g Substanz gaben beim Verbrennen im Sauerstoffstrome 0.3118 g Kohlensäure und 0.0994 g Wasser.

II. 0.1536 g Substanz gaben 0.3132 g Kohlensäure und 0.099 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	55.72	55.61	55.81 pCt.
H	7.24	7.16	6.98 »

Die Bildung des Methylenmalonsäureesters, $CH_2{:}{:}C(COOC_2H_5)_2 = C_8H_{12}O_4$, bei Einwirkung von Methylenjodid auf den Natriummalonsäureester in Anwesenheit von Natriumalkoholat kann durch folgende Gleichungen ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CHNa \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + CH_2J_2 = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH.CH_2J \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + NaJ$$

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CH.CH_2J \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5ONa = \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C.NaCH_2J \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} + C_2H_5.OH$$

$$\begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ CNaCH_2J \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array} = NaJ + \begin{array}{l} COOC_2H_5 \\ | \\ C=CH_2 \\ | \\ COOC_2H_5 \end{array}$$

Um die Frage zu entscheiden, ob sich bei dieser Reaction nur Methylenmalonsäureäthyläther bildet, oder neben ihm noch andere Reactionsproducte auftreten, wurden unter den oben erwähnten Be-

---

[1]) Diese zwei Analysen wurden von Hrn. Krapiwin ausgeführt, dem ich hier meinen besten Dank sage.

dingungen noch 50 g Malonsäureester behandelt und dabei mehr als 30 g eines mit Wasserdämpfen nicht übergehenden, schweren, ölartigen Productes erhalten. Dieses Product wurde in völlig trockenem Zustande destillirt und gab bei 120—130 mm Druck folgende Theile: I. bis 215°, II. 215—235°, III. 235—280°. Das erste Destillat stellte zuerst eine leicht bewegliche, vollkommen klare Flüssigkeit vor, mit einem Geruche, der stark reizend auf das Auge wirkt und an die Allylverbindungen erinnert. Das Destillat erwärmt sich stark von selbst, so dass ein eingetauchtes Thermometer selbst längere Zeit nach der Auseinandernahme des Apparates noch 70° C. anzeigte. Diese zunächst leicht bewegliche Substanz fängt beim Rühren mit dem Thermometer an, sich rasch zu verdichten, wird zähe und erstarrt sehr schnell zu der oben erwähnten amorphen, paraffinartigen Substanz. Das zweite Destillat äusserte keine Selbstwärmung, blieb einige Zeit flüssig, wandelte sich aber den nächsten Tag auch in einen harten, amorphen Körper um, der sehr wenig von einem öligen Product enthielt; der letztere wird in seiner Hauptmasse im dritten Destillat erhalten, der keine Neigung zum Erstarren äusserte.

Auf solche Weise wurden aus 23 g des Substitutionsproductes 9 g des harten, amorphen Körpers von dem aus den ersten beiden Fractionen und 6.5 g öligen Productes aus der dritten Fraction erhalten. Das letztere Product wurde noch einmal im luftverdünnten Raume destillirt und bei 90—100 mm Druck in zwei Fractionen zerlegt. I. 280—290° (Hauptmasse bei 285°) und II. 290—300° (Hauptmasse bei 300°). Die erste Fraction war beweglicher und weniger dick als die zweite. Bis 280° ging sehr wenig Substanz über, von der ein Theil nach einiger Zeit zum bekannten amorphen Körper erstarrte. Was die Fractionen 280—290° und 290—300° betrifft, so blieben sie flüssig, sogar nach mehrmonatlichem Stehen über Schwefelsäure. Die Verbrennungen dieser Fractionen (in denen qualitative Proben keine Spuren von Jod zeigten) gaben folgende Resultate:

Analyse des Destillates 280—290°.

I. 0.1845 g Substanz gaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3806 g Kohlensäure und 0.1206 g Wasser.

II. 0.1892 g Substanz gaben 0.390 g Kohlensäure und 0.1216 g Wasser.

	Gefunden I.	II.	Ber. für $C_8H_{12}O_4$
C	56.26	56.21	55.81 pCt.
H	7.26	7.14	6.98 »

Analyse des Destillates 290—300°.

III. 1744 g Substanz gaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3597 g Kohlensäure und 0.1120 g Wasser.

	Gefunden	Ber. für $C_8H_{12}C_4$
C	56.25	55.81 pC.
H	7.13	6.98 »

Man kann also aus diesen analytischen Ergebnissen leicht sehen, dass bei der uns interessirenden Reaction sich ausschliesslich das mit den Wasserdämpfen nicht übergehende ölige Product bildet von der Zusammensetzung des Methylenmalonsäureäthyläthers, den es bei der Destillation in einen harten amorphen und einen flüssigen Theil von derselben empirischen Zusammensetzung zu zerlegen gelingt. Um völlig zu beweisen, dass bei der oben erwähnten Reaction sich nur das Product von der Zusammensetzung $C_8H_{12}O_4$ bildet, kann die folgende Prüfung dienen: das Rohproduct, das mit den Wasserdämpfen nicht übergeht und etwas gelblich aussieht, wurde gut mit Wasser gewaschen, durch ein trockenes Filter filtrirt und über Schwefelsäure im luftleeren Raume getrocknet. Um alle Spuren von Jod zu entfernen, wurde das Product in ein kleines Würtz'sches Kölbchen, mit einem Thermometer versehen, eingebracht und dazu eine kleine Quantität moleculares Silber zugegeben; beim Erwärmen und Umschütteln war die Substanz vollkommen klar geworden, fing an zu sieden, und, als das Thermometer bis 150° (gewöhnlicher Druck) stieg, wurde mit dem Erwärmen aufgehört; es waren nur einige Tropfen einer sehr beweglichen und leicht flüchtigen Substanz mit dem charakteristischen bekannten Geruche übergegangen, die einige Minuten nachher in der Vorlage, wie auch im Kolbenhalse zu einem harten amorphen Körper erstarrte. Der untere Theil des Thermometers, der von den Dämpfen der Substanz umgeben war, war beim Erkalten auch von einer dicken Rinde des amorphen weissen Körpers bedeckt. Der Inhalt des Kölbchens, nur wenig gelblich, zeigte schon mehr keine Anwesenheit von Jod und wurde analysirt.

I. 0.1533 g Substanz gaben bei Verbrennung im Sauerstoffstrome 0.3122 g Kohlensäure und 0.1008 g Wasser.

II. 0.1810 g Substanz gaben 0.3692 g Kohlensäure und 0.117 g Wasser.

	Gefunden		Ber. für $C_8H_{12}O_4$
	I.	II.	
C	55.54	55.63	55.81 pCt.
H	7.30	7.18	6.98 »

Was den harten amorphen Körper betrifft, so schien die Annahme die natürlichste, er sei ein bimerer Methylenmalonsäureester. Gegen eine höhere Polymerisirung dieser Substanz sprach sein verhältnissmässig niedriger Schmelzpunkt (155—156°), dazu auch die Löslichkeit in heissem Alkohol und in Benzol, endlich auch der Versuch einer Dampfdichtebestimmung im barometerleeren Raume nach Hofmann's Methode, wobei nach dem 3 stündigen Erhitzen bis 200° die ganze Substanz nicht verdampft werden konnte. Die Dampfdichte

wurde dabei gleich 7.59 gefunden, während die Theorie für $CH_2 = C = (COOC_2H_5)_2$ D = 5.96 verlangt. Es unterliegt keinem Zweifel, dass bei grösserem Volumen des barometerleeren Raumes und bei einer etwas höheren Temperatur die Substanz die normale Dampfdichte haben wird.

Destillirt man den harten amorphen Körper in reinem Zustande unter gewöhnlichem Drucke, so bemerkt man im Anfange des Erwärmens ein Auftreten von weissen schweren Dämpfen mit einem ätzenden Geruche, der Thränen hervorruft; diese Dämpfe verdichten sich wieder zu einer Flüssigkeit und erstarren. Es findet, wie es scheint, beim Erwärmen des amorphen Körpers im Anfange ein theilweiser Zerfall zum Monomeren statt; beim weiteren Erwärmen steigt rasch die Temperatur und bei 290—300° destillirt ohne ansehnliche Zersetzung ein schweres öliges Product mit einem reizenden Allylgeruche (der amorphe Körper hat keinen Geruch). Unmittelbar nach dem Abdestilliren wurde dieses Product analysirt und dabei folgende Zahlen erhalten.

0.1531 g Substanz gaben 0.314 g Kohlensäure und 0.100 g Wasser.

	Versuch	Theorie für $C_8H_{12}O_4$
C	55.93	55.81 pCt.
H	7.25	6.98 »

Nach dem Stehen über Schwefelsäure wandelte sich dieses Destillat nicht in eine harte Substanz um und behielt seinen scharfen Geruch. Es ist sehr wahrscheinlich, dass dieses Destillat bei längerem Aufbewahren sich wieder in das harte amorphe Product umgewandelt haben würde, es ging aber leider verloren.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes des festen amorphen Körpers, der bei 155—156° C. schmilzt, nach Raoult's Methode zeigt, dass die Substanz in der That ein bimerer Methylenmalonester ist.

Gewicht der Essigsäure	16.959 g
» der Substanz	0.2082 »
Erniederung des Gefrierpunktes	0.14° C.
Procentgehalt der Substanz in 100 Th. Essigsäure	1.228.

Daraus berechnet sich das Moleculargewicht zu 342. Die Theorie für $[CH_2 = C = (COOC_2H_5)_2]_2$ verlangt 344.

Obgleich es sich als möglich erweist, den Methylenmalonester in monomerem Zustande zu erhalten, gelingt es doch nicht auf eine erhebliche lange Zeit, wegen des ungewöhnlichen Strebens dieser Substanz zum Verdichten, wie es schon oben erwähnt ist.

Destillirt man das Product der Einwirkung von Methylenjodid auf den Natriummalonester, so gelingt es bei gewöhnlichem Drucke zwischen 120 und 210° eine ansehnliche Quantität eines leicht beweglichen vollkommen durchsichtigen Körpers von einem reizenden Geruche zu isoliren. Unter dem Wasser aufbewahrt, kann dieser Körper eine lange Zeit unpolymerisirt bleiben; solche Umstände, bei denen

der Körper eine Zeit lang im trockenen Zustande monomer zu haben ist, gelang bis jetzt nicht aufzufinden.

Dass der Methylenmalonester vor seiner Umwandlung in den starren Zustand eine ungesättigte Verbindung ist, wird durch die Fähigkeit dieser Substanz bei erheblicher Wärmeentwickelung rasch Brom zu absorbiren bewiesen. Um das Bromadditionsproduct zu erhalten, wurde der folgende Versuch angestellt. Der unter gewöhnlichem Drucke zwischen 120—210° übergehende Theil wurde in eine mit kaltem Wasser gekühlte Vorlage aufgenommen, in den trockenes Brom eingebracht war (gewöhnliches trockenes Brom wurde einige Mal mit Schwefelsäure gewaschen und dann destillirt). Während der Bromabsorption färbte sich das Additionsproduct allmählich dunkelroth, und nachher entfärbte es sich vollständig. Nach Zugabe einiger Tropfen Brom wurde das Product über Kalk stehen gelassen. Das Bromadditionsproduct zeigte im luftverdünnten Raume destillirt den Siedepunkt 185 — 190° C. bei 75 — 85 mm Druck. Die Substanz destillirte aber unter geringer, vom Abspalten der Elemente von Bromwasserstoff begleiteter Zersetzung. Zwei Brombestimmungen gaben folgende Resultate:

I. 0.3186 g Substanz gaben nach Carius 0.3268 g AgBr = 0.1391 g Brom.

II. 0.1664 g Substanz gaben nach Carius 0.1722 g AgBr = 0.07319 g Brom.

	Versuch I.	Versuch II.	Theorie für $C_8H_{12}Br_2O_4$
Br	43.67	43.99	48.19 pCt.

Die geringe Zersetzung der Substanz beim Destilliren bedingt offenbar den zu niedrigen Bromgehalt. Das Bromadditionsproduct ist etwas gelblich gefärbt und hat einen charakteristischen scharfen Geruch. Nach einiger Zeit schied dieses Product auf dem Boden der Vorlage Krystalle von einer Substanz aus, die bis jetzt noch nicht untersucht ist. Im Allgemeinen scheint auch das Bromadditionsproduct eine ganz interessante Verbindung zu sein, welche weitere Untersuchung verdient. Es ist ja a priori sehr wahrscheinlich, dass sich aus ihm die Elemente des Bromwasserstoffs leicht abspalten und eine ungesättigte Säure bilden lassen wird, die der Bromfumar- und Brommaleïnsäure isomer wäre, entsprechend folgender Gleichung:

$$CH_2Br-CBr\begin{matrix}COOC_2H_5\\COOC_2H_5\end{matrix} = \begin{matrix}CH\,.\,Br\\\|\\C=(COOC_2H_5)_2\end{matrix} + HBr$$

und aus dem Ester — die Säure:

$$CHBr=C\begin{matrix}COOH\\COOH.\end{matrix}$$

Es ist schon oben angegeben, dass das Product der Einwirkung von Methylenjodid auf Natriummalonsäureester in Anwesenheit des Natriumalkoholats durch die fractionirte Destillation in zwei Haupttheile zu zertheilen ist: in einen — der sehr schnell in ein festes amorphes Product sich umwandelt und — den anderen, der bei einer höheren Temperatur destillirt und flüssig bleibt. Vor allem war mir wichtig zu untersuchen, welche Säure beim Verseifen des festen Methylenmalonsäureesters erhalten sein würde. Die Verseifung lässt sich am besten in folgender Weise ausführen: in einem Silbertiegel wird eine starke wässerige Lösung von Aetzkali bereitet und darin unter Erwärmen kleine Mengen des festen Methylenmalonsäureesters eingebracht; die Verseifung verläuft sehr rasch, Nach dem Neutralisiren mit Salpetersäure wurde die Säure mit salpetersaurem Blei gefällt, das Bleisalz gut mit Wasser gewaschen, in Wasser suspendirt, zum Sieden erhitzt und durch Schwefelwasserstoff zersetzt. Beim Abdampfen auf dem Wasserbade bleibt eine concentrirte wässerige Lösung der Säure zurück.

Diese Lösung wurde mit reinem kohlensauren Calcium behandelt, mit einer grossen Menge Wasser übergossen, auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach dem Erkalten abfiltrirt. Beim Eindunsten auf dem Wasserbade fängt das Calciumsalz an sich in einer unklaren krystallinischen Form auszuscheiden, beim Kochen wird ein reichlicher Niederschlag gefällt, der sich beim Erkalten wieder löst. Diese Eigenschaft des Calciumsalzes — sich aus der siedenden Lösung auszuscheiden — erinnert vollständig an die Eigenschaften des Calciumsalzes der Paradipimalsäure von Tanatar[1]).

Beim Kochen der wässerigen Lösung und raschem Filtriren wurde das Calciumsalz dargestellt, das nach dem Trocknen zwischen 120° und 125° bis zum constanten Gewichte, folgende Zahlen bei den Calciumbestimmungen gab:

I. 0.0858 g des Salzes gaben 0.0280 g Calciumoxyd.

II. 0.0932 g des Salzes gaben 0.0733 g Anhydrid.

III. 0.2479 g des Salzes, durch Fällung der wässerigen Lösung des Calciumsalzes mit Alkohol erhalten, mit Aether gewaschen, über Schwefelsäure und dann im Luftbade bei 120—125° bis zu einem constantem Gewichte getrocknet, gaben beim Glühen 0.0799 g Calciumoxyd.

	Versuche			Theorie	
	I.	II.	III.	für $C_6H_8O_5Ca$	für $C_4H_4O_5Ca$
Ca	23.31	23.13	23.02	20.00	23.25 pCt.

Hätte sich also demgemäss beim Verseifen des Methylenmalonsäureesters die Paradipimalsäure gebildet, so wäre in ihrem Calcium-

[1]) loc. cit.

salze 20 pCt. Calcium enthalten, in der That ist aber durchschnittlich 23.15 pCt. Calcium gefunden. Leider konnte ich, wegen der kleinen Mengen der Substanz, das Calciumsalz nicht verbrennen und dadurch seine empirische Zusammensetzung beweisen.

Da die Acrylsäure beim Erwärmen mit Aetznatronlösung leicht die Elemente des Wassers addirt (Erlenmeyer), so konnte man, wie es mir scheint, zu allererst denken, dass auch beim Verseifen des Methylenmalonsäureesters mit Aetzkali sich zunächst die Methylenmalonsäure bildet, die sich dann unter Wasseraddition in die Säure von der Zusammensetzung $C_4H_6O_5$ — die Hydromethylenmalonsäure —, deren Calciumsalz 23.25 pCt. Calcium enthält, verwandelt.

Die wässerige Lösung der Säure wandelt sich nach dem Stehen über Schwefelsäure in eine dicke gummöse Masse um, die sich leicht in Wasser und ziemlich schwer in Aether löst. Nach mehrwöchentlichem Stehen im luftleeren Raume über Schwefelsäure ist es gelungen, diese Säure zum Theil in krystallinischer Form zu erhalten. Ob diese Säure in der That die Hydromethylenmalonsäure, oder vielleicht eine neue mit der Fumar- und Maleïnsäure isomere Säure ist, wird die weitere Untersuchung zeigen, die ich zunächst unternehme neben der Untersuchung der Verseifungsproducte des Destillats, das bei höherer Temperatur aufgefangen wird und die Eigenschaft zu erstarren nicht besitzt[1]).

Odessa, im November 1889.

Organische Abtheilung des chem. Laborat. der Universität.

---

[1]) In den Berichten für 1886 ist in der Abhandlung von Perkin (jr.) über das Condensationsproduct des Malonesters mit Methylenoxyd angegeben, dass er neben Methylendimalonester kleine Mengen eines öligen Products isolirt hatte, das bei 208—212° siedet und eine dem Methylenmalonester naheliegende Zusammensetzung ist; über die Eigenschaften dieser Substanz macht er keine Angaben.

586. Charles F. Mabery und Albert W. Smith: Die Schwefelverbindungen im rohen Petroleum und in Petroleum-Rückständen.

(Eingegangen am 13. November.)

Eine Prüfung des Petroleums der Ohio-Oelfelder zeigte dem Einen von uns (C. F. Mabery) früher das Vorhandensein einer bedeutenden Menge von Schwefel und veranlasste uns zu einer systematischen Untersuchung der Frage, in welcher Form der Schwefel in dem Oele vorkommt. Wird dasselbe der fractionirten Destillation unterworfen, so sammeln sich die Schwefelverbindungen hauptsächlich in den Fractionen an, welche einen höheren Siedepunkt besitzen (200—300°). Hieraus liessen sich die Schwefelverbindungen leicht mit concentrirter Schwefelsäure ausziehen, worauf sich durch Neutralisation der verdünnten sauren Lösung mit Bleicarbonat oder Calciumhydroxyd ein Salz bildete, welches sich beim Verdampfen der Lösung abschied. Dasselbe war sehr unbeständig und zersetzte sich leicht in wässriger Lösung durch Destillation mit Dampf. Die Schwefelverbindungen gingen hierbei ohne Zersetzung in der Form eines hellgelben Oeles in das Destillat. Wir stellten nach dieser Methode 2270 g dar mit einem specifischen Gewicht von 0.9245 bei 16.5° und einem Gehalt von 14.97 pCt. Schwefel. Wenn man ohne Dampf unter Atmosphärendruck destillirt, zersetzt sich das Oel leicht unter Schwefelwasserstoffentbindung. Es wurde deshalb unter vermindertem Druck unter Benutzung gewöhnlicher Korkdichtungen destillirt. Nach zwei und zwanzig Destillationen bei einer Spannung von 100 mm, bei welchen die Fractionen in Intervallen von 5 Graden gesammelt wurden, erhielten wir Producte, die die folgenden Mengen an Schwefel aufwiesen:

Fraction	keine	18.23	15.52	16.44	14.21 pCt.
Schwefel	—90°	100—105°	135—140°	150—155°	185—190°

Proben der verschiedenen Fractionen ergaben die Abwesenheit von Thiophenverbindungen, sowie von Mercaptanen, während sich die Gegenwart von Sulfiden bei allen zeigte. Mit Fractionen von niedrigem Siedepunkt lieferte eine alkoholische Lösung von Quecksilberchlorid feste Krystalle, mit höher siedenden Fractionen dagegen zähe Oele, welche erst beim Stehen oder nach dem Umkrystallisiren aus Benzol fest werden. Mit Bromdampf lieferten alle Fractionen dichte weisse Nebel und flüssiges Brom vereinigt sich mit den Oelen mit explosionsartiger Heftigkeit. Selbst mit Bromwasser bilden sich mit grosser Leichtigkeit schwere Oele.

Werden die unterhalb 150° übergegangenen Fractionen von Neuem und zwar unter Atmosphärendruck destillirt, so zeigt sich unter 130°

nur eine geringe Zersetzung. Bei höheren Temperaturgraden entwickelte sich reichlich Schwefelwasserstoff. Die zwischen 80 und 90° aufgefangene Fraction enthielt keinen Schwefel und vereinigte sich leicht mit Brom unter Bildung eines schweren Oeles, welches bei den Analysen 61.42 pCt. Brom ergab, während sich für $C_{17}H_{14}Br_2$ 62.01 pCt. Brom berechnen.

Der Kohlenwasserstoff mag demnach mit dem von Pelletier und Walther[1]) aus dem »Steinöl« von Amiano erhaltenen Heptylen identisch sein.

Alle Fractionen unterhalb 135° ergaben mit concentrirter Bromwasserstoffsäure Producte, welche schwerer als Wasser waren, die zwischen 80 — 90° siedende Fraction wurde ganz in das schwerere Product verwandelt. Diese schwereren Oele besassen den charakteristischen Geruch des substituirten Aethans; sie werden noch näher untersucht werden. Mit alkoholischem Quecksilberchlorid lieferten alle Fractionen zwischen 100 und 150° krystallinische Additionsproducte; während die höher siedenden Fractionen in ölige Producte umgewandelt werden. Die Additionsproducte der Fractionen 100 bis 120° enthielten den Analysen nach 60.47 pCt. Queckeilber; die Theorie für $(CH_3)_2SHgCl_2$ verlangt 60.06 pCt. Durch Umkrystallisiren aus Wasser gaben dieselben bei verschiedenen Darstellungen (1) 57.20 pCt., (2) 57.05 pCt. Quecksilber; berechnet für $(CH_3)_2SHgCl_2H_2O$ 56.98 pCt. Quecksilber. Aus Benzol kann es ohne Zersetzung umkrystallisirt werden, schwärzt sich aber durch Alkohol.

Siedepunkt 135—140°. Das Quecksilberchlorid-Additionsproduct der Fraction 130—140° enthielt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol 55.42 pCt. Quecksilber, gegen 55.40 pCt. der Theorie für $(C_2H_5)_2SHgCl_2$. Es zersetzt sich ohne zu schmelzen bei 140°. Die Fraction 150—160° gab mit Quecksilberchlorid ein dickes zähes Oel, welches beim Stehen nicht fest wurde, sich aber in krystallinischer Form aus Benzol abschied. Es gab 53.23 pCt. Quecksilber, während die Propylverbindung $(C_3H_2)_2SHgCl_2$ 51.41 pCt. erfordert. Diese Fraction bestand wahrscheinlich aus einer Mischung von Aethylsulfid und Propylsulfid.

Die nächst höhere Fraction, aufgesammelt bei 98 — 101° unter einem Druck von 100 mm, enthielt 18.23 pCt. Schwefel und bildete eine halbfeste Verbindung mit Quecksilberchlorid, welche nach dem Umkrystallisiren aus Benzol 49.44 pCt. Quecksilber enthielt. Es war desshalb wahrscheinlich eine Mischung von Propylsulfid und Butylsulfid.

---

[1]) Berzelius, Jahresbericht 21, 470; Beilstein, Handbuch der organischen Chemie.

Die Bromadditionsverbindungen waren sehr schwierig zu reinigen und die Analysenresultate noch ungenügend.

Die schwefelhaltigen Oele, welche aus den am meisten flüchtigen Destillaten des Ohio-Petroleums erhalten wurden, besassen einen besonderen an gewisse übelriechende ätherische Oele erinnernden Geruch.

Die Untersuchung soll in diesem Laboratorium fortgesetzt und auch auf alle Säurerückstände ausgedehnt werden, welche bei der Reinigung der Petroleumöle gewonnen werden.

Cleveland, Ohio, U. S. A. Case School of Applied Science.

---

587. Charles F. Mabery und Albert H. Krause: Ueber die Einwirkung von aromatischen Aminen auf Brompropiolsäure und die substituirten Acrylsäuren.

(Eingegangen am 25. November.)

Wenn man Anilin, eines der Toluidine oder Naphtylamin in alkoholischer Lösung mit Brompropiolsäure oder α-β-Dibromacrylsäure unter geeigneten Bedingungen zusammenbringt, so werden als Condensationsproducte verschiedene Amidinverbindungen gebildet.

Brompropiolsäure und Anilin.

Zu einer Lösung von 2 g Brompropiolsäure in 4 g Alkohol fügt man allmählich unter Kühlung der Lösung 2.6 g (2 Mol.) Anilin. Der Alkohol wird verdampft, ein Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt und die breiige Masse zu siedendem Wasser zugegeben. Es entsteht ein flockiger Niederschlag, der durch Filtration gesammelt wird, und zu dem Filtrat setzt man Natronlauge im Ueberschuss. Der voluminöse Niederschlag wird filtrirt, ausgewaschen und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. 5 g Brompropiolsäure liefern 4.5 g des in Salzsäure löslichen und 2.5 g des in Säuren unlöslichen Products. Wenn die in verdünntem Alkohol lösliche Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird, so bildet sie lange, dünne Nadeln, welche bei 131—132° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden I.	Gefunden II.
C	80.00	79.86	79.80 pCt.
H	6.67	6.77	7.13 »
N	13.33	13.58	— »

Das Chlorid der Base bildet dünne Nadeln, welche bei 214—215° schmelzen. Eine Analyse ergab.

	Ber. für $C_{14}H_{15}N_2Cl$	Gefunden
Cl	14.40	14.73 pCt.

Das Chlorplatinat der Base bildet kleine gelbe Prismen.

	Ber. für $(C_{14}H_{15}N_2)_2PtCl_6$	Gefunden I.	Gefunden II.
Pt	23.66	24.29	23.74 pCt.

Diese Substanz scheint daher mit dem Aethenyldiphenylamidin identisch zu sein, welches A. W. Hofmann [1]) durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf ein Gemisch von Anilin und Acetanilid erhielt und welches später von Biedermann [2]), Lippmann [3]) und Wallach und Hofmann [4]) studirt wurde. Wird Aethenyldiphenylamidin während mehrerer Stunden mit Wasser auf 150° erhitzt, so wird es in eine Substanz verwandelt, welche aus Wasser in grossen perlenartigen Blättern vom Schmelzpunkt 111—112° krystallisirt.

Analyse:

	Gefunden I.	II.	III.	
C	70.20	70.78	70.60	pCt.
H	7.06	7.40	7.73	»
N	11.69	12.03	—	»

Diese Substanz lässt sich sehr leicht reinigen, und die obigen Resultate wurden bei verschiedenen Darstellungen erhalten; aber sie entsprechen keiner rationellen Formel (die Formel $C_{32}H_{34}N_4O_3$ verlangt C = 70.29, H = 7.11, N = 11.29 pCt.). Hält man die Temperatur unterhalb 150°, so ist die Umwandlung in diese wasserlösliche Verbindung vollständig und es tritt keine saure Reaction ein. Bei höheren Temperaturen bildet sich Essigsäure und eine in Wasser und Säuren unlösliche Substanz. Diese Reaction soll eingehender studirt werden [5]).

Das in Salzsäure unlösliche Product, welches sich bei der Einwirkung von Anilin auf Brompropiolsäure bildet, ist fast unlöslich in Wasser und kaltem Alkohol. Aus heissem Alkohol krystallisirt dasselbe in flachen Platten, welche bei 220° schmelzen.

---

[1]) Berichte der Berliner Akademie IV, 850.

[2]) Diese Berichte VII, 539.

[3]) Diese Berichte VII, 541.

[4]) Diese Berichte VIII, 1567.

[5]) A. W. Hofmann beobachtete eine Zersetzung des Aethenyldiphenylamidins in Essigsäure und Sulfanilsäure beim Erhitzen mit Schwefelsäure. Diese Berichte II, 649.

Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{14}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	70.87	71.20	71.06	71.66 pCt.
H	5.51	5.67	5.95	5.80 »
N	11.02	11.85	12.00	11.89 »

Brompropiolsäure und Paratoluidin.

Das Product dieser Reaction bestand aus 2 Substanzen, einer in Säuren löslichen und einer unlöslichen. Der in Salzsäure lösliche Theil wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Er ist unlöslich in Wasser und scheidet sich aus der heissen alkoholischen Lösung in dünnen Nadeln vom Schmelzpunkt 119—120° ab.

Analyse:

	Ber. für $C_{16}H_{18}N_2$	Gefunden I.	II.
C	80.67	79.97	80.54 pCt.
H	7.56	8.16	7.73 »
N	11.77	12.75	12.37 »

Das Chlorhydrat der Base schmilzt bei 198—200°. Es ergab 12.93 pCt. Chlor, berechnet für $C_{16}H_{19}N_2Cl$ 13.09 pCt. Chlor.

Das Platinsalz ergab: 1) 22.23, 2) 21.96 pCt. Platin; berechnet für $(C_{16}H_{19}N_2)_2PtCl_6$ 22.17 pCt.

Diese Substanz scheint identisch zu sein mit Aethenylditolylamidin, welches A. W. Hofmann durch Behandeln eines Gemisches von Toluidin und Essigsäure mit Phosphortrichlorid erhielt, obgleich der Schmelzpunkt bei jener Darstellungsweise etwas niedriger lag als der unserer Verbindung.

Wird diese Substanz mit Wasser auf 150° erhitzt, so wird sie vollständig in eine in Wasser lösliche Verbindung verwandelt, welche in schönen perlenartigen Platten krystallisirt, welche bei 145—146° schmelzen. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzung eine ähnliche, wie die der Anilinverbindung.

Die in Salzsäure unlösliche Substanz, welche bei der Reaction zwischen Brompropiolsäure und *p*-Toluidin entsteht, ist unlöslich in Wasser und Säuren. Nach der Krystallisation aus heissem Alkohol schmilzt sie bei 241—242°.

Analyse:

	Ber. für $C_{16}H_{17}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.
C	71.38	71.60	71.57	71.32 pCt.
H	6.32	6.24	6.94	6.31 »
N	10.41	11.13	10.63	11.11 »

Brompropiolsäure und Orthotoluidin.

Das Product dieser Reaction, welches man aus 1 Mol. der Säure und 2 Mol. Toluidin erhält, lässt sich ohne Schwierigkeit reinigen, wenn man die Lösung kalt gehalten hat, solange die Reaction vor sich geht. Es ist unlöslich in Wasser, Säuren und nur wenig löslich in kaltem Alkohol. Aus heissem Alkohol krystallisirt es in farblosen Nadeln, welche bei 184—185° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $C_{17}H_{19}N_2O_2$		Gefunden I.	II.	III.	
C	72.05	71.52	71.22	71.66	pCt.
H	6.71	6.81	6.49	6.58	»
N	9.85	10.31	—	—	»

Metatoluidin reagirt gleichfalls auf Brompropiolsäure, was sich durch Wärmeentwicklung, das Entweichen von Kohlensäure und die Bildung einer gelben Substanz bemerklich macht, welche in Nadeln krystallisirt. Das so entstehende Product ist jedoch noch nicht näher untersucht worden.

Ein gelbes krystallinisches Product bildet sich auch, wenn man α-Naphtylamin zu einer Lösung von Brompropiolsäure in Alkohol setzt, wobei sich Bromwasserstoffsäure entwickelt. Die Analysen zeigen, dass 2 Mol. Naphtylamin ein Condensationsproduct bilden mit den 3 Kohlenstoffatomen der Säure.

α-β-Dibromacrylsäure und Anilin.

Die Einwirkung von Dibromacrylsäure auf Anilin ist, wenn man sie nicht controlirt, eine sehr heftige, wenn man dagegen die Lösung kalt hält, so fällt ein gelber krystallinischer Niederschlag beim Stehen aus, welchen man weiter reinigen kann, indem man ihn zunächst mit Natronlauge erwärmt und dann aus Alkohol umkrystallisirt. Der Körper ist unlöslich in Wasser und nur wenig löslich in Säuren, mit denen er jedoch offenbar keine charakteristischen Salze bildet. Aus heissem Alkohol krystallisirt er in feinen gelben Nadeln, die bei 145° schmelzen.

Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{13}N_2Br$		Gefunden I.	II.	III.	IV.	
C	59.80	59.39	—	—	—	pCt.
H	4.32	4.83	—	—	—	»
N	9.30	9.35	—	—	—	»
Br	26.58	26.40	26.13	26.06	26.07	»

α-β-Dibromacrylsäure und Paratoluidin.

Wenn man die heftige Reaction, welche beim Zusammenbringen der erwähnten Substanzen in alkoholischer Lösung erfolgt, durch Kalt-

halten der Lösung mässigt, so füllt sich dieselbe bald mit glänzenden gelben Nadeln an. Das Product wird abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen, mit Natronlauge erwärmt, darauf wieder filtrirt und zu dem Filtrat Salzsäure zugesetzt. Dadurch wird eine Masse von glänzenden gelben Nadeln abgeschieden, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 165—166° schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2Br$	Gefunden I.	II.	
C	61.82	61.97	61.11	pCt.
H	5.45	5.88	5.36	»
N	8.48	8.44	8.94	»
Br	24.24	24.22	23.66	»

Die Substanz ist fast unlöslich in Wasser und Säuren. Gegen Basen verhält sie sich wie eine schwache Base. Eine Lösung in Ammoniak giebt mit Silbernitrat einen flockigen Niederschlag, der sich beim Erhitzen schwärzt. Salze mit Baryum, Calcium und anderen Basen bilden sich aus dem Ammoniumsalz.

Hat man bei der Bildung dieser Substanzen die Temperatur nicht sorgfältig regulirt, so wird von Natronlauge nichts gelöst.

Das in Natronlauge unlösliche Product wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Schmelzpunkt 164°.

Analyse:

	Ber. für $C_{17}H_{17}N_2BrO$	Gefunden	
C	59.13	59.08	pCt.
H	4.92	5.12	»
N	8.12	8.46	»
Br	—	—	»

α-β-Dibromacrylsäure und Orthotoluidin.

Eine alkoholische Lösung im Verhältniss von 1 Mol. der Säure zu 2 Mol. der Base setzt beim Stehen das Bromhydrat eines Condensationsproductes ab, welches durch Natronhydrat zersetzt wird. Die neue Base wurde durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Sie bildet blassgelbe Nadeln vom Schmp. 115°. Mit Säuren bildet sie Salze. Das Bromhydrat stellt glänzende, gelbe Nadeln dar, die bei 208—209° schmelzen.

Analyse der Base:

	Ber. für $C_{17}H_{18}N_2Br$	Gefunden	
C	61.82	61.28	pCt.
H	5.45	5.48	»
N	8.48	8.31	»
Br	24.24	24.52	»

Analyse des Bromhydrats:

	Ber. für $C_{17}H_{19}N_2Br_3$	Gefunden
C	49.39	49.74 pCt.
H	5.08	5.24 »
N	6.78	6.40 »
Br	38.74	38.37 »

β-β-Dibromacrylsäure bildet gleichfalls Condensationsproducte mit aromatischen Aminen, doch sind dieselben noch nicht näher studirt worden. Die aus Brompropiolsäure erhaltenen Producte gehören offenbar der Klasse der Amidine an, und diejenigen, welche aus Dibromacrylsäure entstehen und noch die 3 Kohlenstoffatome dieser Säure enthalten, dürften als Propenylamidinverbindungen anzusehen sein.

Diese Substanzen sollen im hiesigen Laboratorium näher untersucht werden.

Zum Schluss sprechen wir den Herren A. L. Smith und C. J. Wheeler für ihre werthvolle Hülfe bei der Ausführung dieser Arbeit unsern besten Dank aus.

Cleveland, Ohio, U. S. A. Case School of Applied Science.

---

588. A. Foock und K. Klüss: Zur Kenntniss der thioschwefelsauren Salze.

[II. Abhandlung.]

(Eingegangen am 24. December.)

Thioschwefelsaures Strontium.

Kessler[1]) giebt an, dass man aus einer Lösung des thioschwefelsauren Strontiums, die bei 50° oder darüber verdampft wird, ein Salz von der Formel $SrS_2O_3 + aq$ erhält. Diese Angabe wurde bestätigt. Die bei 70° entstandenen kleinen, prismatischen Krystalle waren glänzend und durchsichtig.

	Ber. für $SrS_2O_3 + aq$		Gefunden
SrO	103.5	47.59	46.81 pCt.
S_2O_2	96	44.14	43.82 »
aq	18	8.27	— »
	217.5	100.00	

[1]) Pogg. Ann. 74, 281.

Das Wasser lässt sich nicht ohne Zersetzung des Moleküls austreiben. Dieselbe tritt schon bei 100° ein.

Krystallsystem: monosymmetrisch.

$a : b : c = 0.7664 : 1 : 0.7671.$

$\beta = 87° 29'.$

Beobachtete Formen:

$b = \{010\}\infty\breve{P}\infty$, $a = \{100\}\infty P\infty$,

$m = \{210\}\infty\breve{P}2$, $n = \{320\}\infty\breve{P}\frac{3}{2}$, $o = \{\bar{1}11\}+P$ und $r = \{\bar{1}01\}+P\infty$.

Die kleinen glänzenden Krystalle sind meist dick tafelförmig nach der Symmetrieebene oder auch wohl kurz prismatisch nach der Verticalaxe; sie sind höchstens 1 mm lang und etwa $^1/_2$ mm dick. Die Prismenzone ist regelmässig gestreift, da noch weitere Prismen auftreten, deren Zeichen indess nicht ermittelt werden konnten; auch die Pyramidenflächen sind meistens gekrümmt oder gestreift, so dass die erhaltenen Messungsresultate recht ungenau sind.

	Beobachtet	Berechnet
$b : m = (010) : (210)$	69° 3′	—
$b : o = (010) : (\bar{1}11)$	63° 24′	—
$m : r = (\bar{1}10) : (\bar{1}01)$	44° 58′	—
$a : r = (\bar{1}00) : (\bar{1}01)$	40° 56′	40° 45′
$o : m = (\bar{1}11) : (\bar{1}10)$	37° 50′	37° 34′
$o : m = (\bar{1}11) : (110)$	ca. $61^1/_2°$	61° 48′
$b : n = (010) : (320)$	62° 47′	62° 57′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Für eine nähere optische Untersuchung waren die Krystalle zu klein und unvollkommen. Zwillinge nach dem Orthopinakoïd nicht selten.

Sehr bemerkenswerth ist, dass die Krystallform dieser Verbindung angenähert mit derjenigen des Salzes $BaS_2O_3 + aq$, welches Bäckström [1]) kürzlich beschrieb, übereinstimmt. Dasselbe ist zwar rhombisch, hat aber das Axenverhältniss $a : b : c = 0.7304 : 1 : 0.7248$ und zeigt im Allgemeinen die gleichen Formen.

Thioschwefelsaures Magnesium.

Aus thioschwefelsaurem Baryum und Magnesiumsulfat wurde eine Lösung erhalten, die beim Eindampfen in gelinder Wärme grosse, farblose Prismen lieferte. Zur Identificirung derselben mit den von

[1]) Zeitschr. für Kryst. 17, 98.

Rammelsberg untersuchten und gemessenen Krystallen wurde in ihnen die Thioschwefelsäure titrimetrisch bestimmt.

	Ber. für $MgS_2O_3 + 6aq$	Gefunden
S_2O_2	39.34	39.03 pCt.

Krystallsystem: rhombisch.

$a : b : c = 0.7674 : 1 : 0.7294.$

Beobachtete Formen:

$a = \{100\} \infty\bar{P}\infty$, $b = \{010\} \infty\breve{P}\infty$,

$o = \{111\}P$, $q = \{011\}\breve{P}\infty$, $r = \{102\} \frac{1}{2}\bar{P}\infty$ und $n = \{140\} \infty\breve{P}4$.

Die farblosen glänzenden Krystalle sind tafelförmig nach dem Makropinakoïd und bis 20 mm lang, 10 mm breit und $1\frac{1}{2}$ mm dick. Von den Randflächen herrschen das Brachypinakoïd und die Pyramide vor, während das Makrodoma zwar regelmässig vorhanden ist, aber meist ganz zurücktritt. Das Brachydoma und das Prisma wurden nur an einzelnen Individuen beobachtet, die letztere Form in einseitiger Ausbildung, im Uebrigen aber gaben sich keinerlei Anzeichen einer Hemimorphie zu erkennen. Die sämmtlichen Formen wurden bereits von Rammelsberg [1]) beobachtet, mit Ausnahme des Prisma $\{140\}$; dafür findet sich aber ein anderes Prisma $\{150\}$ angegeben.

	Beobachtet	Berechnet	Rammelsberg
$r : r = (102) : (\bar{1}02)$	50° 50′	—	55° 50′
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	55° 44′	—	56° 12′
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	75° 6′	75° 2′	75° 16′
$o : o = (111) : (\bar{1}\bar{1}1)$	100° 18′	100° 18′	—
$q : q = (011) : (0\bar{1}1)$	72° 25′	72° 13′	—
$b : n = (010) : (140)$	18° 14′	18° 3′	—
$b : l = (010) : (150)$	—	—	16° 0′
$r : n = (102) : (140)$	82° 22′	82° 26′	—
$o : n = (111) : (140)$	50° 30′	50° 43′	—
$o : n = (\bar{1}11) : (140)$	74° 58′	75° 11′	—
$o : r = (111) : (102)$	33° 0′	32° 51′	—

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoïd b.
Ebene der optischen Axen = Brachypinakoïd.
Erste Mittellinie = Axe c.
$2E$ = ca. 40° für Natriumlicht in Luft.
Dispersion $\varrho > v$.

[1]) Kryst. phys. Chem. I, 494.

Thioschwefelsaures Nickel.

Die Verbindung wurde durch Behandeln von Nickelsulfat mit Baryumthiosulfat dargestellt. Aus der Lösung wurden durch Eindampfen bei 30° grüne, tafelförmige Krystalle erhalten, während sich ein wenig Schwefelnickel abschied. Sie sind nach der Formel $NiS_2O_3 + 6\,aq$ zusammengesetzt, wie schon Rammelsberg fand, der auch bereits die Isomorphie mit dem Magnesiumsalz erkannte.

	Ber. für $NiS_2O_3 + 6\,aq$		Gefunden
NiO	74.5	26.75	26.55 pCt.
S_2O_2	96	34.47	34.39 »
6 aq	108	38.78	—
	278.5	100.00	

Krystallsystem: rhombisch

$a : b : c = 0.7668 : 1 : 0.7290.$

Beobachtete Formen:

$$a = \{100\}\,\infty\breve{P}\,\infty,\ b = \{010\}\,\infty\breve{P}\,\infty,\ o = \{111\}\,P,$$

$$q = \{011\}\,\breve{P}\,\infty \text{ und } r = \{102\}\,\tfrac{1}{2}\bar{P}.\,\infty$$

Die grün gefärbten Krystalle sind tafelförmig nach dem Makropinakoïd und bis 10 mm lang, 5 mm breit und $\frac{1}{2}$ mm dick. Die Individuen gleichen im Uebrigen den bereits beschriebenen Krystallen des Magnesiumsalzes, nur mit dem Unterschied, dass Anzeichen für eine Hemimorphie hier nicht aufgefunden werden konnten. Auch ein Prisma wurde hier nicht beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
$o : o = (111) : (1\bar{1}1)$	55° 42′	—
$o : o = (111) : (\bar{1}11)$	75° 4′	—
$o : o = (111) : (11\bar{1})$	100° 2′	100° 5′
$b : q = (010) : (011)$	53° 53′	53° 54′
$a : r = (100) : (102)$	25° 20′	25° 25½′
$r : o = (102) : (111)$	33° 0′	32° 55′

Spaltbarkeit vollkommen nach dem Brachypinakoïd b.

Durch die Pinakoïde a und b wurde ein Austritt von optischen Axen nicht beobachtet. Es scheint somit auch hinsichtlich der optischen Orientirung Uebereinstimmung mit dem isomorphen Magnesiumsalz zu bestehen. Zur Herstellung einer Platte nach der Basis waren die Krystalle zu dünn.

Thioschwefelsaures Kobalt.

Wie das Nickelsalz dargestellt, nimmt die rothe Lösung beim Eindampfen bei 30° anfangs einen missfarbenen Ton an, weil sich ein wenig Schwefelkobalt ausscheidet. Dann wird sie tiefblau und giebt beim Stehen nach einiger Zeit kleine rosenrothe Prismen, die an der Luft verwittern. Die von Rammelsberg aufgestellte Formel $CoS_2O_3 + 6aq$ wurde bestätigt.

	Ber. für $CoS_2O_3 + 6$ aq		Gefunden
CoO	75	26.88	26.92 pCt.
S_2O_2	96	34.41	34.51 »
6 aq	108	38.71	— »
	279	100.00	

Krystallsystem: asymmetrisch.

$a : b : c = 0.8881 : 1 : 0.7360.$

$A = 91^0\ 38'$ $\quad \alpha = 91^0\ 52'$

$B = 91^0\ 49'$ $\quad \beta = 92^0\ 2'$

$C = 83^0\ 32'$ $\quad \gamma = 83^0\ 28'$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\}\, \infty\breve{P}\infty,\ n = \{1\bar{1}0\}\, \infty,'P,\ s = \{101\}\, 'P'\infty$$

$$\text{und } r = \{\bar{1}01\}\, ,P,\infty.$$

Die roth gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und bis 3 mm lang und $1^1/_2$ mm dick bezw. breit. Prisma und Brachydoma sind in der Regel von gleicher Grösse; dasselbe gilt auch von den beiden Endflächen s und r. Die Flächen zeigen sich vielfach gebrochen und gekrümmt, so dass die Messungsresultate wenig genau sind.

	Beobachtet	Berechnet
$b : n = (0\bar{1}0) : (1\bar{1}0)$	52° 8'	—
$b : s = (010) : (101)$	84° 15'	—
$n : s = (1\bar{1}0) : (101)$	63° 7'	—
$r : s = (\bar{1}01) : (101)$	80° 10'	—
$r : n = (\bar{1}01) : (\bar{1}10)$	62° 10'	—
$r : b = (\bar{1}01) : (0\bar{1}0)$	87° 20'	87° 23'

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Thioschwefelsaures Eisenoxydul.

Eine Lösung dieses Salzes wurde durch wechselseitige Zersetzung von Eisenvitriol und Baryumthiosulfat erhalten. Mit einem Gemisch von $^2/_3$ Alkohol und $^1/_3$ Aether versetzt, schied sich aus ihr eine

grüne, ölige Flüssigkeit ab, die beim Stehen über Schwefelsäure kleine, grüne Krystalle lieferte, die sich allmählich durch Oxydation bräunen. Vortmann und Padberg[1]), welche dieselben kürzlich auf gleiche Weise erhalten haben, geben ihnen die schon früher von Köne[2]) aufgestellte Formel $FeSe_2O_3 + 5\,aq$. Unsere Analyse stimmt damit überein.

	Ber. für $FeS_2O_3 + 5\,aq$		Gefunden
FeO	72	27.91	27.85 pCt.
S_2O_2	96	37.21	36.91 »
5 aq	90	34.88	—
	258	100.00	

Krystallsystem: asymmetrisch.

a : b : c = 0.37673 : 1 : 0.57844.

A = 105° 9′	α = 104° 57′
B = 98° 31′	β = 98° 8½′
C = 92° 32′	γ = 89° 40′

Beobachtete Formen:

$a = \{100\}\,\infty\bar{P}\infty$, $b = \{010\}\,\infty\breve{P}\infty$, $c = \{001\}\,oP$, $p = \{111\}\,P'$,

$o = \{\bar{1}11\}\,{}'P$, $w = \{\bar{1}\bar{1}1\}\,P_{,}$, $v = \{1\bar{1}1\}\,{}'P$, $l = \{0\bar{1}1\}$.

Die grünlich gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Verticalaxe und 2—3 mm lang und 1—1½ mm dick. Von den Endflächen herrschen die Tetartopyramiden o und w meist vor, während die übrigen Pyramiden ebenso wie Basis und Brachydoma mehr zurücktreten. Die Krystallflächen sind meist matt und trübe, bezw. werden es mit der Zeit, so dass die Genauigkeit der Messung keine grosse ist.

	Beobachtet	Berechnet
a : b = (100) : (010)	87° 28′	—
a : o = ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}$11)	58° 23′	—
b : o = (010) : ($\bar{1}$11)	50° 6′	—
a : w = ($\bar{1}$00) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	42° 25′	—
a : l = (100) : (0$\bar{1}$1)	85° 28′	—
b : w = (0$\bar{1}$0) : ($\bar{1}\bar{1}$1)	61° 50′	61° 44′
b : l = (0$\bar{1}$0) : (0$\bar{1}$1)	—	49° 35′
b : c = (010) : (001)	ca. 74°	74° 51′
a : c = (100) : (001)	—	81° 29′

[1]) Diese Berichte XXII, 2640.
[2]) Pogg. Ann. 68, 431.

a : p = (100) : (111)	45° 50′	45° 43′
b : p = (010) : (111)	—	51° 13′
b : r = (0$\bar{1}$0) : (1$\bar{1}$1)	—	68° 8′
a : r = (100) : (1$\bar{1}$1)	ca. 38½°	38° 35′

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

---

589. Ludwig Oelkers: Ueber das Vorkommen von Quecksilber in den Bandwürmern eines mit Quecksilber behandelten Syphilitikers.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der med. Klinik in Göttingen.]

(*Eingegangen* am 31. December.)

Dass nach Einreibung mit Quecksilberpräparaten das vom Körper resorbirte Quecksilber sich im Harn und in den Faeces nachweisen lässt, ist eine bekannte Thatsache, unbekannt dagegen scheint bis jetzt die Beobachtung zu sein, dass Quecksilber auch von Bandwürmern, die im Darme leben, aufgenommen werden kann. Folgender Fall, bei dem es sich um das Vorkommen von Quecksilber in zwei Bandwürmern eines Syphilitischen nach Gebrauch einer Schmierkur mit grauer Salbe handelt, dürfte daher allgemeines Interesse beanspruchen.

Am 21. October d. J. wurde auf der syphilitischen Abtheilung der med. Klinik ein 28jähriger Schlächtergeselle aufgenommen, der bereits im Mai 1889 im Bremer Krankenhause eine Schmierkur durchgemacht und dabei 56 g Unguentum hydrargyri cinereum Pharm. Germ. verrieben hatte. Die in Bremen begonnene Kur wurde hier fortgesetzt und es gelangten noch 120 g grauer Salbe zur Verwendung. Patient hatte also im Ganzen 176 g des erwähnten Quecksilberpräparates, entsprechend etwa 59 g Quecksilber verrieben. Schon in Bremen waren dem Patienten Bandwurmglieder abgegangen, Mitte November d. J. wurden hier ebenfalls solche beobachtet; dieselben waren durch eine eigenthümlich graue Färbung — gegenüber der sonst weissen Farbe dieser Darmparasiten — auffällig. Bei einer darauf eingeleiteten Abtreibungskur mit Extractum filicis maris wurden zwei Bandwürmer (Taenia mediocanellata) erhalten, deren graue Farbe einen Quecksilbergehalt vermuthen liess. Herr Geheimrath Ebstein veranlasste mich, darauf zu prüfen, und es konnte in der That in den graugefärbten Bandwürmern Quecksilber nachgewiesen werden.

Da mir eine grössere Anzahl einzelner Glieder zur Verfügung standen, verfuhr ich zum Nachweis des Quecksilbers folgendermassen.

Die betreffenden Bandwurmglieder wurden mit Kaliumchlorat und Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt, hierbei trat mit einem Uebergange in Fleischbroth Entfärbung ein. Vom ungelöst Gebliebenen wurde abfiltrirt und das Filtrat heiss mit Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten gesättigt. Der nach 24 Stunden abfiltrirte Niederschlag wurde in Königswasser gelöst, die Lösung zur Trockne verdampft, mit Wasser aufgenommen und Zinnchlorür zugefügt. Hierbei schieden sich deutlich sichtbare Kügelchen metallischen Quecksilbers aus.

Nach der mikroskopischen Untersuchung, welche nur schwarz gefärbte Partikelchen, keine Kügelchen, in den Präparaten erkennen lässt, ist es wahrscheinlich, dass in den Bandwürmern das Quecksilber nicht als Metall auftritt. Ob es in einer Oxydationsstufe oder als Sulfid vorliegt, ist unentschieden.

Ueber die zoologische Seite dieses Falles, der den Uebergang eines dem Körper zugeführten Metalles in Parasiten des Darmes zeigt, werde ich im »Centralblatt für Bakteriologie und Parasitenkunde« berichten.

---

590. A. Partheil: Ueber Allyltrimethylammoniumverbindungen.

(Eingegangen am 20. December.)

J. Bode[1]) gelangte durch synthetischen Abbau, ausgehend vom Dibromäthyltrimethylammoniumbromid (Neurindibromid), welches er mit alkoholischer Kalilauge behandelte, zu dem Acetenyltrimethylammoniumhydroxyd, $(CH_3)_3N.C:CH$ / OH.

Das Vorhandensein der dreifachen Bindung hat derselbe inzwischen dadurch erwiesen, dass es ihm gelang, vier Atome Brom an das Bromid dieser Base zu addiren. Im Anschluss an diese Untersuchungen hat Verfasser analoge Verbindungen aus dem zuerst von Weiss[2]) beschriebenen Allyltrimethylammoniumhydroxyd darzustellen versucht.

---

[1]) J. Bode, über Cholin und verw. Verbindungen. Dissert. Marburg 1889; Zeitschr. f. Naturw. 1889; Chem. Centralbl. 1889, I, 713.

[2]) J. Weiss, Dissert. Erlangen 1887; Zeitschr. f. Naturw. 60, 221—77; Chem. Centralbl. 1887, 1345.

Die Arbeit ist im October d. J. der phil. Facultät zu Marburg als Dissertation eingereicht und wird demnächst anderen Ortes erscheinen. In diesen Berichten glaube ich die wesentlichsten Resultate derselben deshalb kurz mittheilen zu müssen, weil dieselben eine theilweise Ergänzung der kürzlich von Paal und Hermann[1]) veröffentlichten Untersuchungen »über Derivate des Allylamins und über das Propargylamin« bilden dürften.

Dass sich die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumbromids durch Brom lösen lässt, hat bereits Weiss gezeigt. Das entstandene Dibromid schmilzt bei 173°, das aus demselben hergestellte Goldsalz, $(CH_3)_3N . C_3H_5Br_2 . AuCl_3$ (Cl), bei 148°.

Lässt man auf das Dibromid, $(CH_3)_3N . C_3H_5Br_2$ (Br), ein Molekül alkoholischer Kalilauge einwirken, so wird ein Monobromallyltrimethylammoniumbromid, $(CH_3)_3N . CH_2 . CH : CHBr$ (Br), gebildet. Dies Salz krystallisirt in farblosen, in Wasser, in Alkohol, sowie in warmem Chloroform leicht, in kaltem Chloroform wenig, in Aether nicht löslichen Säulchen. Schmelzpunkt 165°.

	Gefunden	Ber. für $(CH_3)_3N . C_3H_4Br$ (Br)
Br	61.81	61.78 pCt.

Das Platindoppelsalz bildet ziemlich leicht lösliche, rothbraune Täfelchen, welche bei 220° unter Zersetzung schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $[(CH_3)_3N . C_3H_4Br]_2PtCl_4$ (Cl)
Pt	25.45	25.50 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt in schwefelgelben, bei 181° schmelzenden Nadeln.

	Gefunden	Ber. für $(CH_3)_3N . C_3H_4BrAuCl_3$ (Cl)
Au	37.90	37.98 pCt.

Ueberschüssiges Brom liefert ein rothbraunes Perbromid, welches bei längerem Kochen mit absolutem Alkohol in die farblosen, bei 156° schmelzenden Krystallschuppen des Monobromallyldibromidtrimethylammoniumbromids, $(CH_3)_3 . N . CH_2 . CHBr . CHBr_2$ (Br), übergeht.

	Gefunden	Berechnet für obige Formel
Br	76.27	76.37 pCt.

[1]) Diese Berichte XXII, 3076 ff.

Das Monobromallyltrimethylammoniumbromid spaltet bei weiterer Einwirkung von einem Molekül alkoholischer Kalilauge abermals Bromwasserstoff aus der Allylkette ab und geht in das in Chloroform nicht lösliche Trimethyltrimethinammoniumbromid, $(CH_3)_3 . \dot{N} . Br$ $CH\langle{CH \atop \| \atop CH}$, über, welches bei nochmaligem Behandeln mit alkoholischer Kalilauge die freie Base $(CH_3)_3\dot{N}(OH) . CH\langle{CH \atop \| \atop CH}$ liefert.

Ein Platindoppelsalz liess sich von derselben nicht darstellen, weil schon bei gelindem Erwärmen Reduction eintrat. Das Goldsalz wurde durch freiwilliges Verdunsten seiner Lösung in verdünntem Alkohol in gelben Schüppchen erhalten. Bei längerem Kochen mit Wasser wurde es ebenfalls reducirt.

	Gefunden		Ber. für $(CH_3)_3\dot{N}(Cl) . C_3H_3 . AuCl_3$
Au	45.00	45.01	45.01 pCt.

Das Trimethyltrimethinammoniumbromid liefert mit überschüssigem Brom durchsichtige, dunkel-gelbbraune, schön ausgebildete Tafeln eines Perbromids.

Beim Kochen mit absolutem Alkohol wird ein in farblosen, kaum hygroskopischen Krystallen anschiessendes Dibromid, $(CH_3)_3\dot{N}(OH) . CH\langle{CHBr \atop | \atop CHBr}$, gebildet, dessen Schmelzpunkt bei 187° liegt.

	Gefunden		Ber. für $(CH_3)_3\dot{N}(Br) . C_3H_3Br_2$
Br am Stickstoff	23.85	—	23.62 pCt.
Gesammtbrom	70.27	70.21	70.79 »

Dieses Dibromid liefert ein in grossen braunrothen Tafeln krystallisirendes Platinsalz, welches bei 232° schmilzt.

	Gefunden	Ber. für $[(CH_3)_3\dot{N}(Cl) . C_3H_3Br_2]_2PtCl_4$
Pt	21.01	20.95 pCt.

Das Goldsalz bildet citronengelbe, bei 193° schmelzende Tafeln.

	Gefunden	Ber. für $(CH_3)_3\dot{N}(Cl) . C_3H_3Br_2AuCl_3$
Au	32.86	32.94 pCt.

Nach diesen Resultaten glaube ich der Gruppe C_3H_3 des Trimethyltrimethinammoniumhydroxyds die Constitution $-CH\langle{CH \atop \| \atop CH}$ zu-

ertheilen zu müssen, denn wenn dieselbe $-CH_2.C:CH$ oder $-CH:C:CH_2$ constituirt wäre, so würde nicht einzusehen sein, weshalb nur zwei, und nicht vier Atome Brom addirt werden, besonders, da die analoge Acetenylverbindung mit Leichtigkeit vier Atome Brom aufnimmt.

Durch anhaltendes Kochen mit Silbernitrat hoffte ich, an Stelle der beiden Bromatome des Dibromids, $(CH_3)_3\overset{\cdot}{N}\overset{Br}{}.CH\begin{<}\begin{matrix}CH\,Br\\|\\CH\,Br\end{matrix}$, Hydroxyle einführen zu können. Ein dahin gehender Versuch lieferte jedoch ein negatives Resultat, indem das erhaltene Product der Formel $(CH_3)_3\overset{\cdot}{N}\overset{NO_3}{}.C_3H_5Br_2$ entsprach, und wurden demgemäss bei der Verbrennung:

	Gefunden	Berechnet
H	4.03	3.75 pCt.
C	22.99	22.50 »

Das aus dem Nitrat dargestellte Goldsalz erwies sich als identisch mit dem Trimethyltrimethindibromidammoniumgoldchlorid.

Lässt man feuchtes Silberoxyd auf das Trimethylallyldibromidammoniumbromid, $(CH_3)_3\overset{\cdot}{N}\overset{Br}{}.C_3H_5Br_2$, einwirken, so wird, bei Anwendung gleicher Moleküle, dasselbe Monobromallyltrimethylammoniumbromid gebildet, wie bei der Einwirkung von alkoholischer Kalilauge. Wendet man einen Ueberschuss Silberoxyd an, so wird selbst bei Siedehitze aus der Monobromallylgruppe kein Bromwasserstoff abgespalten, sondern nur das am Stickstoff stehende Brom durch Hydroxyl ersetzt.

Die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumhydroxyds lässt sich ferner durch Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und unterchlorige Säure lösen.

Jodwasserstoff wirkt schon bei 100° auf das Jodid ein. Das entstandene **γ-Monojodpropyltrimethylammoniumjodid** bildet farblose, in Wasser und Alkohol lösliche, in Aether und Chloroform unlösliche Nadeln, welche bei 151° schmelzen.

	Gefunden	Ber. für $(CH_3)_3\overset{\cdot}{N}\overset{J}{}.C_3H_6J$
J	72.13	71.55 pCt.

Sein Platindoppelsalz krystallisirt in rothgelben Nadeln, welche in Wasser ziemlich schwer löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 237°, wobei Zersetzung eintritt.

	Gefunden	Ber. für $\left[(CH_3)_3\overset{\cdot}{N}\overset{Cl}{}.C_3H_6J\right]_2PtCl_4$
Pt	22.65	22.69 pCt.

Das Golddoppelsalz bildet braungelbe, nicht lichtbeständige Schuppen, welche in kaltem Wasser wenig löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 135°.

	Gefunden	Ber. für $[CH_3)_3N . C_3H_6J . AuCl_3$ Cl
Au	34.89	34.64 pCt.

Durch Behandeln mit feuchtem Silberoxyd wird in der Siedehitze Jodwasserstoff in der Seitenkette abgespalten und die Allylbase regenerirt. Dasselbe bewirkt alkoholische Kalilauge. Anhaltendes Kochen mit Silbernitrat führt an Stelle des Jodatoms der Seitenkette Hydroxyl ein. Das so erzeugte γ-Homocholin liefert ein Platindoppelsalz, welches in gelbrothen, in Wasser leicht löslichen, farrnwedelartig gruppirten Krystallen anschiesst, deren Schmelzpunkt bei 195° gefunden wurde.

	Gefunden	Ber. für $[(CH_3)_3N . C_3H_6 . OH]_2PtCl_4$ Cl
Pt	30.03	30.22 pCt.

Das Goldsalz krystallisirt in goldgelben, ziemlich grossen Blättchen. Beim Erwärmen mit Wasser schmilzt es, bevor es sich löst. Trocken erhitzt, schmilzt es bei 162°.

	Gefunden			Ber. für $(CH_3)_3N . C_3H_6 . OH . AuCl_3$ Cl
Au	42.87	43.14	42.70	43.07 pCt.

Dieses γ-Homocholingoldchlorid ist identisch mit dem Goldsalze des von Weiss [1]) dargestellten Homocholins. Da Weiss das Homocholin erhielt, indem er Trimethylenbromid mit Trimethylamin addirte und in das entstandene $(CH_3)_3N . C_3H_6Br$ Br für das Bromatom der Seitenkette Hydroxyl einführte, so muss diesem Homocholin die Formel $(CH_3)_3N . CH_2 . CH_2 . CH_2 . OH$ OH zukommen, mithin auch das Jodatom der Seitenkette im Monojodpropyltrimethylammoniumjodid sich in der γ-Stellung befinden.

Unter welchen Bedingungen die Vereinigung von Trimethylamin und Trimethylenbromid zu dem von Weiss beschriebenen Producte führt oder wodurch die Bildung des von Roth [2]) dargestellten Hexamethyltrimethylendiaminbromürs bewirkt wird, konnte ich vorläufig nicht feststellen. Es scheinen beide Körper in wechselnden Mengen nebeneinander gebildet zu werden.

---

[1]) loc. cit. 55.

[2]) Diese Berichte XIV, 1.

Bromwasserstoff verbindet sich mit Allyltrimethylammoniumbromid erst beim Erhitzen auf 160—170°. Das Product war nicht völlig rein zu erhalten, weshalb auch das daraus dargestellte Platin- und Golddoppelsalz keine ganz genau stimmenden Werthe ergab. Durch Kochen mit Silbernitrat lieferte das Bromid dasselbe γ-Homocholin, wie das Jodid.

Auch Chlorwasserstoff addirt erst bei 160—170° an das Allyltrimethylammoniumchlorid. War auch die Addition nur eine partielle, so gelang es doch, durch wiederholtes Umkrystallisiren ein reines Platindoppelsalz zu gewinnen. Dasselbe bildete dunkelbraunrothe, federbartartig gruppirte Krystalle, welche bei 238° schmolzen.

	Gefunden		Berechnet für $\left[(CH_3)_3N.C_3H_6Cl\right]_2PtCl_4$
Pt	28.66	28.98	28.58 pCt.

Aus einem Theile dieses Platinsalzes stellte ich das Golddoppelsalz her. Dasselbe bildet goldglänzende Täfelchen, welche bei 185° schmelzen.

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3)_3N.C_3H_6Cl.AuCl_3$
Au	41.21	41.35 pCt.

Ein weiterer Theil des Platinsalzes wurde mittelst Schwefelwasserstoff vom Platin befreit und sodann mit Silbernitrat gekocht. Die entstandene Verbindung lieferte wiederum γ-Homocholingoldchlorid, es ist mithin bei der Anlagerung des Chlorwasserstoffs das Chlor ebenfalls in die γ-Stellung getreten.

Mit unterchloriger Säure vereinigt sich das Allyltrimethylammoniumchlorid mit grosser Leichtigkeit und zwar zu zwei isomeren Verbindungen.

Die erstere liefert ein ziemlich schwer lösliches, in pomeranzengelben Schuppen krystallisirendes Platinsalz, welches bei 234—235° schmilzt.

	Gefunden		Berechnet für $\left[(CH_3)_3N.C_3H_5{<}^{OH}_{Cl}\right]_2PtCl_4$
Pt	27.24	27.22	27.29 pCt.

Das aus demselben dargestellte Goldsalz krystallisirt in pomeranzengelben, wohlausgebildeten Tafeln, die ziemlich leicht löslich sind. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 162°.

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3)_3N.C_3H_5{<}^{OH}_{Cl}AuCl_3$
Au	39.91	40.02 pCt.

Durch Kochen mit Silbernitrat lässt sich das Chloratom der Seitenkette nicht entfernen. Durch Digestion mit feuchtem Silberoxyd bei Wasserbadtemperatur wird zwar Hydroxyl eingeführt, gleichzeitig spaltet sich aber Wasser ab, sodass dem entsprechenden Platinsalze die Formel $\left[(CH_3)_3N\cdot CH\cdot \overset{O}{\diagup\diagdown} CH\cdot CH_2\right]_2PtCl_4$ (Cl unter N) zukommt. Dasselbe ist leicht löslich, bildet gelbrothe, octaëdrische Krystalle und schmilzt bei 207°.

	Gefunden	Berechnet für $\left[(CH_3)_3N\cdot C_3H_5O\right]_2PtCl_4$ (Cl unter N)
C	22.44	22.52 pCt.
H	4.76	4.38 »
Cl	33.95	33.31 »
Pt	30.55 30.64	30.41 »

Das Platinsalz des isomeren Additionsproductes bildet leicht lösliche gelbrothe Tetraëder. Gegen 220° beginnt es sich zu bräunen und schmilzt bei 225—226° unter Zersetzung.

	Gefunden		Berechnet für $\left[(CH_3)_3N\cdot C_3H_5{<}^{OH}_{Cl}\right]_2PtCl_4$ (Cl unter N)
Pt	27.33	27.42	27.29 pCt.

Ein Theil des Platinsalzes wurde in das Goldsalz verwandelt. Dasselbe ist in Wasser leicht löslich. Sein Schmelzpunkt liegt bei 192°.

	Gefunden	Berechnet für $(CH_3)_3N\cdot C_3H_5{<}^{OH}_{Cl}AuCl_3$ (Cl unter N)
Au	40.20	40.02 pCt.

Von dem Versuche, auch an Stelle des Chlors der Seitenkette dieser isomeren Verbindung Hydroxyl einzuführen, musste aus Mangel an Material Abstand genommen werden.

Durch Nitrosylchlorid konnte die doppelte Bindung des Allyltrimethylammoniumhydroxyds nicht gelöst werden.

Ebenso gelang es nicht, Nitromethan mit Trimethylamin zu addiren. Der Versuch, durch Einwirkung von Silbernitrit auf Tetramethylammoniumjodid eine Nitroverbindung zu erlangen, führte in wässeriger Lösung zu Tetramethylammoniumnitrit; bei der Reduction mit Essigsäure und Zink entstanden Tetramethylammoniumacetat und Ammoniumacetat. Ob die Reaction beim Kochen mit Alkohol zum

Ziele führt, werden weitere Versuche lehren müssen, über welche ich demnächst zu berichten gedenke.

Durch Einwirkung von Chlorameisensäureäther auf Trimethylamin entstand nur salzsaures Trimethylamin.

Zum Schluss erwähne ich noch, dass sich aus dem rohen käuflichen Trimethylaminchlorhydrat leicht und lohnend die reine Base isoliren lässt, indem man zunächst die rohe Base mit Kalilauge austreibt und in absolutem Alkohol auffängt. Leitet man in diese Lösung Methylbromid bis zur Sättigung unter Abkühlung ein, so scheidet sich fast reines Tetramethylammoniumbromid aus. Aus diesem wird durch Silberoxyd die Ammoniumbase dargestellt, und diese liefert bei der trockenen Destillation reines Trimethylamin. In dem Platinsalze eines auf diesem Wege dargestellten Trimethylamins wurden:

	Gefunden	Berechnet für $[(CH_3)_3N . HCl]_2 PtCl_4$
Pt	36.73	36.87 pCt.

Marburg, im December 1889.

Pharm. chem. Institut der Universität.

---

591. Otto Pettersson und A. Högland: Zur Analyse der Atmosphäre.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. December.)

Wir haben gefunden, dass man den Sauerstoffgehalt der Atmosphäre leicht und mit grösster Genauigkeit bestimmen kann mittelst eines ähnlichen Apparates, wie der von O. Pettersson und A. Palmqvist zum Zweck der Kohlensäurebestimmung [1]) construirte, wenn man sich des Absorptionsvermögens des Natriumsalzes der hydroschwefligen Säure bedient. Die reducirende Wirkung dieses Salzes ist längst bekannt. Sie wechselt sehr mit der Concentration und der Bereitungsweise der Absorptionsflüssigkeit. In einer künftigen ausführlicheren Mittheilung werden wir unser Verfahren umständlich beschreiben. Für jetzt sei es hinreichend, mitzutheilen, dass die Bereitung einer guten Absorptionsflüssigkeit sehr leicht ist und dass die Genauigkeit der Bestimmung des Sauerstoffes der Luft beinahe derjenigen der Kohlensäurebestimmung gleichkommt, welche jetzt mit

[1]) Diese Berichte XX, 2129.

Hülfe des von dem Einen von uns angegebenen Compensationsverfahrens [1]) und in einem Apparat von ca. 60 ccm Inhalt der Messpipette Resultate giebt, welche nicht um mehr als 0.001 pCt. oder $\frac{1}{100\,000}$ des Volums differiren.

Derselbe Apparat — nur in ein wenig veränderter Form — dient nunmehr zu beiden Bestimmungen: des Sauerstoffs und der Kohlensäure. Es ist sogar nöthig, beide mit einander zu verbinden, weil die Luft nach der Absorption des Sauerstoffs mit ein wenig schwefliger Säure beladen ist, welche durch Absorption im Kalirohr zu entfernen ist.

Die Dauer einer Sauerstoffabsorption wechselt je nach der Bereitung des Reagenzes zwischen 10 Minuten und einigen Stunden. Wir werden das zweckmässigste Arrangement später beschreiben, bemerken aber, dass die Zeitdauer nicht auf die Genauigkeit der Resultate einwirkt, weil die Compensationsmethode alle Druck- und Temperaturschwankungen eliminirt.

Das Mittel aus unseren bisherigen Sauerstoffbestimmungen der atmosphärischen Luft zu Stockholm im October, November, December ist = 20.940 pCt.

Stockholms Högskolas Laboratorium, 18. December 1889.

---

592. O. Loew: Ueber Bildung von Ozon bei rascher Verbrennung. (Berichtigung.)

(Eingegangen am 24. December.)

In Heft 16 dieses Jahrganges dieser Berichte ist ein Referat über eine Arbeit von Hrn. N. Ilosva enthalten, in welcher behauptet wird, Ozon entstehe nicht bei lebhafter Verbrennung. — Diese Behauptung ist nicht ganz richtig. Unter gewöhnlichen Umständen wird allerdings das entstehende Ozon durch die hohe Temperatur der Flamme wieder zerstört. Wenn man aber diese Temperatur durch einen heftigen, quer auf den oberen Theil einer Flamme getriebenen Luftstrom (am besten aus einem Blasebalg) herabsetzt, so bekommt man einen intensiven Ozongeruch, der mit gar nichts anderem zu verwechseln ist. Besonders gut gelingt der Versuch mit kleinen

---

[1]) Zeitschrift für analyt. Chemie XXV, 467—484.

Flammen von Bunsen's Brennern, und hiermit habe ich Dutzende von Fachgenossen überzeugt. Ausser mir haben Thann und Schnauss über diese Beobachtung geschrieben, worüber man sich am besten im Jahresbericht für Chemie 1870 orientiren kann.

593. G. Ciamician: Ueber die Derivate des Diallyls.

(Eingegangen am 27. December.)

Im letzten Hefte [1]) ist eine Bemerkung des Hrn. Georg Wagner enthalten, welche mich zu der folgenden kurzen Antwort zwingt.

Ich habe vor kurzem [2]) in Gemeinschaft mit Anderlini die Vermuthung ausgesprochen, dass die beiden Tetrabromide, welche bei der Behandlung des nach Linnemann bereiteten Diallyls mit Brom entstehen, als geometrische Isomere aufzufassen seien, und dies hauptsächlich deshalb, weil aus dem Pyrrolylen und dem Piperylen auch je zwei Tetrabromide erhalten wurden.

Hr. G. Wagner wirft mir nun in seiner oben erwähnten Bemerkung vor, seine Abhandlung [3]) nicht berücksichtigt zu haben, in welcher er nachzuweisen versucht, dass das Diallyl als ein Gemenge zweier Isomeren zu betrachten sei. Wir zogen in unserer Abhandlung vor, die schönen Versuche des Hrn. Wagner deshalb nicht zu erwähnen, weil wir, trotz ihrer Wichtigkeit, darin keinen endgiltigen Beweis, dass Diallyl als ein Gemenge zu erklären, erblickten. Hr. Wagner erhielt bei der Oxydation des Diallyls mit Kaliumpermanganat zwei isomere viersäurige Alkohole, deren Constitution jedoch, wie er selber eingesteht, noch nicht mit Bestimmtheit festgestellt ist, so dass auch in diesem Falle eine geometrische Isomerie nicht völlig ausgeschlossen erscheint.

Ich gebe gern zu, dass das Verhalten des Diallyls gegen Brom noch nicht genügend erforscht ist, ich möchte mir deshalb die einschlagenden Versuche vorbehalten, und es wird mich sehr freuen, wenn die von Hrn. Wagner in Aussicht gestellten, interessanten Untersuchungen zur Aufklärung der in Rede stehenden Isomerieverhältnisse führen werden.

---

[1]) Diese Berichte XXII, 3056.
[2]) Diese Berichte XXII, 2497.
[3]) Diese Berichte XXI, 3343.

594. A. Bernthsen: Zur Kenntniss der α-Naphtylamin- und α-Naphtol-ε-disulfosäure.

(Eingegangen am 27. Dezember.)

Die vorliegende Mittheilung enthält eine Besprechung der α-Naphtylamin- und α-Naphtol-ε-disulfosäure, welche — wie verschiedene ihrer Derivate — wegen der aus ihnen darstellbaren Azofarbstoffe grösseres Interesse beanspruchen dürfen, und bei deren Studium sich neues Material zur Kenntniss der Peri-Verbindungen des Naphtalins ergeben hat.

Die Naphtol-ε-disulfosäure vermag nämlich ein lactonartiges inneres Anhydrid zu bilden, welches sich dem Lacton der 1, 8-α-Naphtolsulfosäure [1]), dem Naphtsulton [2]) oder, wie ich vorziehen möchte zu sagen, dem »Naphtosulton« an die Seite stellt, und welches unter anderem durch die Fähigkeit charakterisirt ist, sich mit Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur zu einem Sulfamid zu vereinigen.

α-Naphtylamin-ε-disulfosäure.

Die α-Naphtylamin-ε-disulfosäure (als solche bezeichnet im D. R.-P. No. 46953) findet sich zuerst beschrieben im D. R.-P. No. 45776 der Actiengesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, vom 16. März 1888. Man erhält sie nach den Angaben des genannten Patentes folgendermassen:

Naphtalin wird mit Schwefelsäurechlorhydrin oder rauchender Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur behandelt und so in eine »rohe Naphtalindisulfosäure« übergeführt. Man trägt z. B. einen Theil Naphtalin unter Umrühren und Kühlung in 5 Theile rauchender Schwefelsäure von 23 pCt. Anhydridgehalt ein. Durch Nitriren der Sulfurirungsmasse entstehen 2 isomere Nitro- und aus diesen durch Reduction 2 Amidonaphtalindisulfosäuren, welche sich in Form ihrer neutralen Natronsalze durch Krystallisation trennen lassen. Die Naphtylamindisulfosäure, deren Natronsalz als das schwerer lösliche zuerst auskrystallisirt, ist identisch mit der α-Naphtylamin-δ-disulfosäure des D. R.-P. No. 40571 der »Schöllkopf Aniline- und Chemical Company«. Aus der Mutterlauge wird durch Zusatz überschüssiger Salzsäure das saure Natronsalz der isomeren Naphtylamin-ε-disulfosäure abgeschieden. Man erhält dasselbe nach dem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser in langen prismatischen Krystallen, welche die Formel $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na)(SO_3H) + H_2O$ besitzen sollen (s. unten). Es liefert beim Destilliren mit Kalk α-Naphtylamin.

---

[1]) G. Schultz, diese Berichte XX, 3162.
[2]) H. Erdmann, Ann. Chem. Pharm. 247, 344.

Die Darstellung der neuen Säure nach der Beschreibung des D. R.-P. No. 45776 ist wegen der erforderlichen Trennung von der isomeren δ-Verbindung und wegen der durch das Vorwalten der letzteren bedingten geringen Ausbeute ziemlich umständlich.

Die Entstehung der beiden isomeren Säuren erweist, dass bei der Sulfurirung (mindestens) 2 isomere Naphtalindisulfosäuren sich bilden, deren eine die Naphtalin-α-α-disulfosäure Armstrong's ist, während auf die Natur der anderen aus den vorliegenden Angaben kein Schluss gezogen werden kann.

α-Naphtylamin-ε-disulfosäure aus Naphtalin-α-β-disulfosäure.

Die Patentanmeldung E 2318 der Firma Ewer und Pick in Berlin, vom 15. September 1888 [1]), enthält ein Verfahren zur Darstellung einer »Naphtylamin-α-β-disulfosäure«, welche in jener Anmeldung als ein Abkömmling des β-Naphtylamins angesprochen wird. Zu ihrer Gewinnung wird die Naphtalin-α-β-disulfosäure [2]) zunächst nitrirt, wodurch eine Nitroverbindung entsteht, deren saure Natron- und Kalisalze schön krystallisiren, und dieselbe wird dann in die entsprechende Amidosäure übergeführt.

Diese Amidosäure ist kein β-, sondern ein α-Naphtylaminderivat, da man letztere Base aus ihr durch Elimination der Sulfogruppen erhält, und sie hat sich nach sorgfältigem Vergleich als identisch erwiesen mit der α-Naphtylamin-ε-disulfosäure des D. R.-P. No. 45776.

Ein drittes Verfahren zur Darstellung von Naphtylamin-ε-disulfosäure, welches von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu Patent angemeldet worden ist [3]), ist das folgende:

Statt nach der Beschreibung des D. R.-P. No. 45776 rauchende Schwefelsäure (von 23 pCt. Anhydridgehalt) unter Kühlung zu verwenden, verwandelt man entweder das Naphtalin bei ungefähr 90—110° mit (z. B. dem fünffachen Gewicht) Schwefelsäuremonohydrat in Disulfosäure, oder man sulfurirt es zunächst mittelst concentrirter Schwefelsäure bei etwa 90° und dann mit stark rauchender Schwefelsäure [4]) bei einer 100—120° nicht wesentlich überschreitenden Temperatur. Die so entstandene Disulfosäure wird nitrirt, die Nitrosäure durch Eingiessen in Kochsalzlösung abgeschieden und für sich reducirt. Die

---

[1]) Mon. scientif. 1889, 604.

[2]) Armstrong und Wynne, Chem. News 1886, Vol. LIV, S. 255; Ewer und Pick, D. R.-P. No. 45229.

[3]) Den 9. April 1889.

[4]) Die rauchende Säure kommt hierbei nicht als rauchende Säure zur Wirkung, da sie nur zur Wiederverstärkung der beim Sulfurirungsprocess sich verdünnenden Schwefelsäure dient.

gebildete Naphtylamindisulfosäure wird aus der Lösung ihres neutralen Natronsalzes durch Zusatz von Mineralsäure direct in Form ihres sauren Natronsalzes abgeschieden. Dasselbe ist identisch mit dem sauren Natronsalz der auf anderem Wege dargestellten Naphtylamin-*ε*-disulfosäure. Es wird bei diesem Verfahren sofort im Zustand grosser Reinheit erhalten und bedarf keiner weiteren Trennung von einer etwaigen isomeren Säure.

Das saure Natronsalz krystallisirt aus Wasser in langen Nadeln oder dünnen Prismen, die 2 Moleküle Krystallwasser enthalten, in Uebereinstimmung mit der Angabe der Anmeldung E 2318:

	Berechnet für $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na)(SO_3H)+2H_2O$	Gefunden
H_2O	9.9	9.9 pCt.

Es ist in kaltem Wasser verhältnissmässig wenig (etwa 1 : 30) löslich und wird aus der Lösung durch Chlornatrium und besonders durch Chlorkalium abgeschieden (in letzterem Fall wohl als Kalisalz).

Das neutrale Natronsalz ist in Wasser sehr leicht löslich; es krystallisirt daraus in langen Nadeln oder dünnen Prismen von der Formel $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3Na)_2+6H_2O$.

	Berechnet	Gefunden
H_2O	23.7	23.1 pCt.
Na	10.1	10.0 »

Durch überschüssige Natronlauge wird es — wie durch Salzsäure — aus der concentrirten wässrigen Lösung gefällt.

Das neutrale Baryumsalz krystallisirt in zwei verschiedenen Formen, die in einander überführbar sind, entweder mit drei Molekülen Krystallwasser in hellgelblich gefärbten, meist zu Warzen vereinigten Nadeln (a), oder mit vier Molekülen Wasser in farblosen, glänzenden, flachen Nadeln (b). Es ist in heissem Wasser leicht, in kaltem weniger löslich.

	Berechnet (a)	Gefunden (a)		Berechnet (b)	Gefunden (b)	
Ba	27.8	27.5		26.9	26.6	
H_2O	11.0	10.3	11.5	14.1	14.1	13.8

Das saure Baryumsalz bildet weisse, mikroskopische Nädelchen von oft garbenähnlicher Gruppirung; es ist in kaltem Wasser wenig löslich und besitzt die Formel $C_{10}H_5(NH_2)(SO_3H)(SO_3bä)+2^1/_2H_2O$:

	Berechnet	Gefunden
Ba	16.8	16.7 pCt.
H_2O	8.8	8.6 »

Die freie Säure bildet farblose, fettglänzende und sich fettig anfühlende Schüppchen, welche beim Stehen über Schwefelsäure matt werden und dann drei Moleküle Krystallwasser enthalten:

	Berechnet	Gefunden
S	17.9	17.9 pCt.

Sie ist in heissem Wasser ausserordentlich leicht, in kaltem weniger löslich. Durch Einwirkung von Stickstofftrioxyd liefert sie die zugehörige freie Diazosäure als eine in Wasser leicht lösliche Verbindung.

Hingegen ist die aus dem Natronsalz mit Natriumnitrit und Schwefelsäure erhaltene Diazoverbindung schwer löslich und daher offenbar ein Natronsalz. Sie bildet hübsche weisse Nädelchen, die meist zu kugeligen Aggregaten vereinigt sind.

Wird diese Diazoverbindung mit schwefelsäurehaltigem Wasser aufgekocht, so erhält man je nach der Art der weiteren Verarbeitung zwei von einander völlig verschiedene Verbindungen, nämlich im einen Fall die Naphtol-*s*-disulfosäure, im anderen Fall das »Sulton« (Erdmann) derselben.

α-Naphtol-*s*-disulfosäure.

Man erhält die *α*-Naphtol-*s*-disulfosäure nach der Angabe des D. R.-P. No. 45776 folgendermaassen. Die Diazoverbindung der Naphtylamin-*s*-disulfosäure wird mit Wasser angeschlämmt und mit Wasser unter Zusatz von etwas Schwefelsäure gekocht. Die saure Flüssigkeit wird alsdann mit Kalk behandelt, vom Gyps filtrirt und das in Lösung befindliche Kalksalz mit Soda umgesetzt. Beim Eindampfen der wässrigen Lösung scheidet sich das gebildete neutrale Natronsalz in langen farblosen Prismen ab, welche sechs Moleküle Krystallwasser enthalten.

Die Naphtol-*s*-disulfosäure lässt sich nach dieser Angabe leicht darstellen. Man reinigt das Natronsalz durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Kochsalzlösung. Die Analyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung $C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)_2 + 6H_2O$:

	Berechnet	Gefunden	
H_2O	23.7	24.0	24.6 pCt.
Na	10.1	9.8	— »
S	14.0	13.8	— »

Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur sehr leicht (in etwa 5.5 Theilen) Wasser; aus concentrirter Lösung wird es durch Kochsalz abgeschieden. Die verdünnte wässrige Lösung wird durch Eisenchlorid tief blau gefärbt. Concentrirte Salpetersäure wirkt auf das Salz beim

Erwärmen lebhaft oxydirend ein, ohne eine dem Naphtolgelb ähnliche Verbindung zu liefern.

Mit Diazoverbindungen entstehen Farbstoffe, welche sich durch Krystallisationsfähigkeit und Reinheit des Tones auszeichnen. Die Combination mit Anilin färbt orangegelb, mit Xylidin ponceaufarben, mit α-Naphtylamin roth, jene mit Benzidin violett.

Naphtosultonsulfosäure ε (»Zeta-Naphtoldisulfosäure«).

Wird indess die Diazonaphtalindisulfosäure ε mit Wasser und etwas Schwefelsäure nur so lange aufgekocht, bis die Stickstoffentwickelung beendigt ist, und die Flüssigkeit dann nicht gekalkt, sondern direct schnell abgekühlt, so erstarrt sie bei nicht allzu starker Verdünnung zu einem fast ungefärbten Brei von langen feinen Krystallnadeln. Die entstandene Verbindung ist durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht völlig rein zu erhalten. Sie ist von der α-Naphtol-ε-disulfosäure völlig verschieden. Die Analyse ergiebt die Formel $C_{10}H_5SO_3(SO_3Na) + 3\,H_2O$:

	Berechnet	Gefunden		
H_2O	14.9	14.7	15.0	15.2 pCt.
C	33.2	—	33.1	— »
Na	6.4	—	6.5	— »

Nach dem Trocknen bei 110° besitzt es die Zusammensetzung $C_{10}H_5SO_3(SO_3Na)$:

	Berechnet für $C_{10}H_5SO_3(SO_3Na)$	Berechnet für $C_{10}H_5(OH)(SO_3Na)(SO_3H)$	Gefunden
C	38.6	36.8	39.0
S	20.8	19.6	20.8
Na	7.5	7.1	7.5

Der Analysenbefund schliesst für die Verbindung die Formel eines sauren naphtoldisulfosauren Natrons aus. Die Verbindung ist vielmehr das innere Anhydrid eines solchen:

$$C_{10}H_5(OH)(SO_3H)(SO_3Na) = C_{10}H_5\left\{\begin{matrix}O\\SO_2\end{matrix}\right\}(SO_3Na) + H_2O.$$

Diese Verbindung ist im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik zuerst im December 1888, gelegentlich anderweitiger Untersuchungen, beobachtet worden. Sie wurde damals für eine neue Naphtoldisulfosäure, bezw. ein Salz einer solchen, gehalten und ist daher in einigen Patentanmeldungen genannter Firma als Zeta-Naphtoldisulfosäure bezeichnet worden.

Die gleiche Verbindung ist von Ewer und Pick (vgl. die Patentanmeldung E 2318, ausgelegt den 28. Januar 1889)[1]) aus ihrer Naph-

[1]) Monit. scientif., l. c.

tylamin-α-β-disulfosäure dargestellt und als eine β-Naphtol-α-β-disulfosäure beschrieben worden.

Sie dürfte nach Klarlegung ihrer Beziehungen zur α-Naphtol-ε-disulfosäure nunmehr wohl am besten als

Naphtosultonsulfosäure ε

zu benennen sein.

Sie ist in kaltem Wasser sehr schwer, etwa im Verhältniss von 1 : 93, leichter in heissem Wasser löslich, und krystallisirt aus letzterem in langen, farblosen Nadeln. Die einprocentige wässerige Lösung wird durch Kochsalzlösung gefällt, im Gegensatz zu einer gleich starken Lösung der Naphtoldisulfosäure ε. Eisenchlorid erzeugt in jener Lösung keine Färbung, bewirkt vielmehr das Auskrystallisiren der Verbindung. In ähnlicher Weise wirkt Kupfersulfat. Concentrirte Salpetersäure ist bei kurzem Aufkochen fast ohne Wirkung; beim Erkalten krystallisirt das Salz wieder in feinen Nadeln.

Von anderen Salzen ist in der P.-A. E 2318 das in langen farblosen, in kaltem Wasser fast unlöslichen Nadeln krystallisirende Baryumsalz erwähnt. Die freie Säure bildet nach genannter Anmeldung seideglänzende Nadeln vom Schmp. 241°.

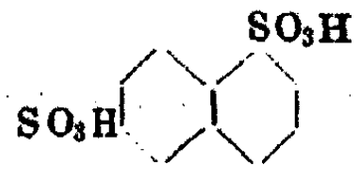
Sehr bemerkenswerth ist das Verhalten der Naphtosultonsulfosäure ε gegen fixes Alkali oder Alkalicarbonat. Sie geht durch diese Mittel schnell schon in der Kälte, sofort in der Wärme unter Wasseraufnahme in die Naphtoldisulfosäure ε über. Auch Alkalibicarbonat, Ammoncarbonat, alkalische Erden, kohlensaurer Kalk und andere Metalloxyde und Carbonate, Natriumacetat, mehrstündiges Kochen des Natronsalzes mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure bewirken diese Umwandlung.

Es ist hieraus ersichtlich, dass nach der Patentbeschreibung des D. R.-P. No. 45776 nur die Naphtol-ε-disulfosäure entstehen kann.

Hingegen führt Ammoniak in die unten zu beschreibende Naphtolsulfamidsulfosäure über.

Constitution.

Der leichte Uebergang der beiden Verbindungen in einander stellt die Natur der sogenannten »Zetasäure« ausser Zweifel: sie ist ein lactonartiges inneres Anhydrid der Naphtol-ε-disulfosäure. Nun leitet sie sich ab von der Naphtalin-α-β-disulfosäure, welche dem η-Dichlornaphtalin vom Schmelzpunkt 48° entspricht und daher die Constitution



besitzt. Ferner nimmt in der Naphtylamin-ε-disulfosäure die Amido-

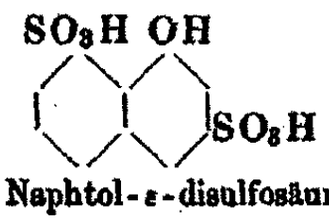
gruppe eine α-Stellung ein. Man hat sonach die folgenden drei Stellungen der Substituenten in Betracht zu ziehen:

$NH_2 : SO_3H : SO_3H = 1:3:8$ oder $= 1:2:5$ oder $1:4:7$.

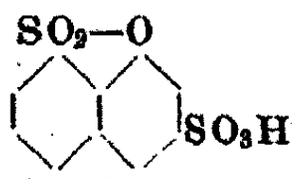
Von diesen ist zunächst letztere Stellung auszuschliessen, welche einer bereits bekannten Naphtylamindisulfosäure zukommen dürfte und keine Erklärung für die Neigung der ε-Säure zur Anhydridbildung bieten würde. Wäre die Stellung $1:2:5$ zutreffend, so erschiene die Naphtoldisulfosäure ε als eine Sulfosäure der 1, 2-α-Naphtolsulfosäure (Schaeffer). Erscheint diese Annahme schon durch den Vergleich der Farbstoffe aus den beiden Säuren als unzulässig, so spricht weiter dagegen der Umstand, dass die oben erwähnte Ortho-Naphtolsulfosäure keine Neigung zur Bildung eines lactonartigen inneren Anhydrids zeigt.

Nun ist aber diese Neigung zur Lacton- oder »Sulton«-Bildung der *Peri*-Stellung, auf deren eigenartige, von der Orthostellung theilweise abweichende Natur O. Hinsberg [1]) kürzlich besonders hingewiesen hat, in hohem Grade eigenthümlich [vergl. G. Schultz [2])]. Somit gewinnt die noch übrigbleibende Stellung $1:3:8$ eine grosse Wahrscheinlichkeit; die Naphtol-ε-disulfosäure erscheint alsdann als ein Derivat der 1, 8-Naphtolsulfosäure, und ihr inneres Anhydrid als eine Sulfosäure des Naphtosultons, dieser an die γ-Lactone erinnernden interessanten Verbindung.

Man gelangt mithin zu den folgenden Constitutionsformeln:



Naphtol-ε-disulfosäure



Naphtosultonsulfosäure ε.

Naphtolsulfamidsulfosäure ε (oder »Zeta«).

Da die Naphtosultonsulfosäure ε beim Auflösen in kaustischem oder kohlensaurem Alkali alsbald in die Naphtoldisulfosäure ε verwandelt wird, so giebt sie beim Combiniren mit Diazoverbindungen in der üblichen Weise die gleichen Farbstoffe wie die letztere Säure. Nimmt man indess die Combination bei Gegenwart von Ammoniak statt Alkalicarbonat etc. vor, so entstehen andere Farbstoffe, welche sich von den ersteren u. a. durch eine wesentlich rothere bezw. blauere Nuance unterscheiden.

Als Ursache dieser auffallenden Verschiedenheit hat sich das Verhalten der Naphtosultonsulfosäure ε gegen Ammoniak ergeben. Die beiden letzteren Verbindungen vereinigen sich nämlich sehr leicht mit

---

[1]) Diese Berichte XXII, 861.

[2]) loc. cit.

einander. Trägt man die Sultonsulfosäure in concentrirte Ammoniakflüssigkeit ein, so löst sie sich sehr schnell auf und die Vereinigung ist schon nach wenigen Minuten erfolgt. Die Flüssigkeit enthält nunmehr das Natrium-Ammonium-Doppelsalz einer neuen Säure; bei vorsichtiger Zugabe von Salzsäure zu der mit Eis gekühlten Lösung krystallisirt ein Natronsalz in schönen Nadeln aus.

Die Analysen desselben haben die Formel

$$C_{10}H_8NS_2O_6Na + H_2O$$

ergeben:

	Berechnet	Gefunden	
C	35.0	34.9	35.1 pCt.
N	4.1	4.3	»
S	18.7	18.8	»
H_2O	5.3	5.4	»

Es ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem leicht löslich.

Das Natriumammoniumsalz, aus der directen Reactionslösung durch Zusatz von Alkohol und Aether abgeschieden, bildet kleine, compacte Kryställchen, die in Wasser sehr löslich sind. Es besitzt die Formel

$$C_{10}.H_8NS_2O_6Na, NH_3 + H_2O.$$

	Berechnet	Gefunden
C	30.3	30.4 pCt.
N	7.1	7.0 »
Na	5.8	6.5 »
H_2O	13.6	14.8 »

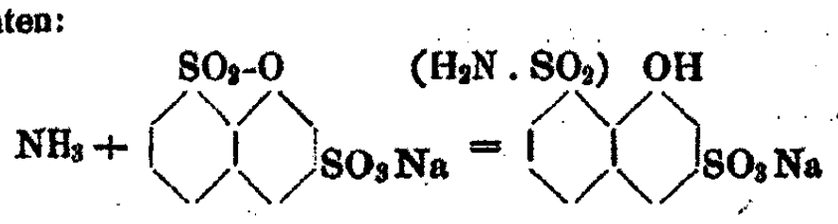
Das Baryumsalz, durch Umsetzung des Natriumsalzes mit Chlorbaryum dargestellt, bildet in kaltem Wasser relativ wenig lösliche Kryställchen von der Formel

$$(C_{10}H_8NS_2O_6)_2Ba + 5H_2O:$$

	Berechnet	Gefunden
Ba	16.5	16.0 pCt.
H_2O	10.8	11.3 »

Die freie Säure, aus dem Baryumsalz in üblicher Weise erhalten, bildet derbe Nadeln oder lange, zarte Prismen, die sich in kaltem Wasser ziemlich leicht lösen.

Die entstandene Säure ist als ein durch directe Anlagerung von Ammoniak an die Naphtosultonsulfosäure ε entstandenes Sulfamid zu betrachten:



Ihre Eigenschaften stimmen zu dieser Auffassung; das Ammoniak kann z. B. durch mehrstündiges Kochen mit Wasser wieder eliminirt werden, unter Entstehung von ε-Naphtoldisulfosäure, oder, unter anderen Bedingungen, Rückbildung ihres Sultons.

Die Verbindung ist daher eine Naphtolsulfamidsulfosäure ε. Sie führt in den oben erwähnten Patentanmeldungen der Badischen Anilin- und Sodafabrik den Namen Zeta-Naphtolsulfamidsulfosäure.

In einer weiteren Mittheilung sollen die von der Naphtolsulfamidsulfosäure ε sich ableitenden eigenthümlichen Farbstoffe, sowie die α-Naphtylamin- und α-Naphtol-δ-disulfosäure und ihre Derivate einer Besprechung unterzogen werden.

Ludwigshafen, 21. December 1889.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik.

---

595. S. Gabriel: Ueber γ-Amidobuttersäure.

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

Nach der Beobachtung, dass sich das Halogen des Brompropylphtalimids $C_6H_4O_2:N.CH_2CH_2CH_2Br$ sehr leicht durch OH, SH, SCN [1]), SeCN [2]) und NHC_6H_5 [3]) ersetzen lässt, wenn man die Bromverbindung mit Kaliumhydrat, -sulfhydrat, -rhodanat, -selencyanat bezw. Anilin behandelt, durfte man erwarten, durch Anwendung von Kaliumcyanid die entsprechende Cyanverbindung $C_6H_4O_2:N(CH_2)_3CN$, d. i. die Phtalylverbindung des Nitrils der bis jetzt unbekannten γ-Amidobuttersäure zu gewinnen, welche Säure durch ihre nahen Beziehungen zum Pyrrol resp. dessen Reductionsproducten einiges Interesse verdient.

Indess sind die bereits seit langer Zeit und wiederholt angestellten Versuche, das Brom im Brompropylphtalimid direct durch Cyan zu ersetzen, gescheitert. Kochte man z. B. die Bromverbindung mit einer alkoholisch-wässrigen Cyankaliumlösung, so schied sich zwar bald Bromkalium ab, doch entwich massenhaft Blausäure, so dass also bei Anwesenheit von Wasser das Cyankalium lediglich wie Kalium-

---

[1]) [2]) [3]) Vergl. die demnächst erscheinenden Arbeiten von Gabriel, Lauer, Baringer und Goldenring.

hydrat einwirkt; schloss man nun, um den schädigenden Einfluss des Wassers zu vermeiden, Wasser völlig aus, so fand anscheinend gar keine Einwirkung statt. Ebensowenig liess sich eine Reaction beobachten, als man den Bromkörper mit trocknem Cyankalium gemischt bis auf 230° erhitzte; und als man statt des Kaliumsalzes Quecksilbercyanid anwandte, fand zwar gegen 200° eine Einwirkung statt, doch färbte sich die Masse schwarz, so dass also eine tiefere Zersetzung eingetreten war.

Die Gewinnung der erwünschten Cyanverbindung wurde nunmehr auf einem etwas anderen Wege angestrebt. Das Brompropylphtalimid wird bekanntlich aus Trimethylenbromid und Phtalimidkalium nach der Gleichung:

$$C_8H_4O_2NK + Br(CH_2)_3Br = KBr + C_8H_4O_2:N(CH_2)_3Br$$

erhalten; es hatte sich unfähig erwiesen, Br gegen CN auszutauschen. Es wurde desshalb versucht, den Ersatz der beiden Halogenatome des Trimethylenbromids in umgekehrter Reihenfolge vorzunehmen, d. h., zunächst Cyan und dann den Phtalimidrest einzuführen, wie es folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$Br(CH_2)_3Br + KCN = KBr + Br(CH_2)_3CN.$$
$$Br(CH_2)_3CN + C_8H_4O_2NK = KBr + C_8H_4O_2:N(CH_2)_3CN.$$

Diese Umsetzungen erfolgen unter folgenden Bedingungen:

Darstellung des γ-Brombutyronitrils, $Br(CH_2)_3CN$.

60 g 96—98procentiges Cyankalium werden in einem 1½ L.-Kolben in 120 ccm lauwarmen Wassers gelöst, mit 200 g Trimethylenbromid versetzt und dann mit so viel lauwarmem, 95procentigem Alkohol (ca. 600 ccm) vermischt, dass die Schichten verschwinden [1]). Dann lässt man das Ganze über Nacht an einem warmen Orte (etwa 40°) stehen, wobei reichlich Bromkalium auskrystallisirt, erhitzt darauf den Kolben im Wasserbade am absteigenden Kühler so lange, als noch etwas übergeht, und versetzt schliesslich den Rückstand im Kolben mit Wasser zur Auflösung der Salzmassen, wonach sich ein schweres Oel zu Boden senkt. Letzteres (ca. 60 g) wird abgehoben und fractionirt, wobei zwischen 170—200° ca. 20 g (I), zwischen 200—220° die Hauptmenge, ca. 27 g (II) und von 220—280° etwa 10 g (III) übergehen. I besteht zum grössten Theil aus Trimethylenbromid, III wesentlich aus Trimethylendicyanid (Siedepunkt 276°). Beide geben bei wiederholter Fractionirung noch etwa 3 g der zwischen 200—220° siedenden Fraction (II), so dass der Ertrag der Mittelfraction circa

[1]) Als man eine Mischung von Trimethylenbromid und trocknem, reinem Kaliumcyanid erhitzte, war selbst nach 7stündigem Kochen noch keine Umsetzung zu bemerken.

30 g beträgt. Letztere siedet unter geringer Bromwasserstoffentwicklung der Hauptmenge nach um 205°; sie besteht wesentlich aus

γ-Brombutyronitril, $BrCH_2 . CH_2 . CH_2 . CN$,

wie eine von Hrn. C. Avenarius ausgeführte Brombestimmung:

Berechnet für C_4H_6BrN	Gefunden
Br 54.05	54.79 pCt.

und das im folgenden geschilderte Verhalten der Substanz zeigen.

γ-Brombutyronitril und Phtalimidkalium setzen sich, wenn man sie in äquimolecularen Mengen vermischt und dann im Oelbade ½—1 Stunde lang auf 150° erhitzt, vollständig um unter Abscheidung von Bromkalium. Der entstandene, zähflüssige Syrup erstarrt beim Erkalten zu einer harten Masse; sie wird durch Kochen mit Wasser von anhaftendem Bromkalium befreit, wobei sie zu einem Oele schmilzt. Nach dem Erkalten des Wassers wird das wiedererstarrte Oel sammt den aus dem heissen Wasser wieder abgeschiedenen Antheilen der Substanz abfiltrirt und ist alsdann für die unten beschriebene Umsetzung hinreichend rein. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde durch Umkrystallisiren aus siedendem Aether gereinigt, bildete alsdann wasserklare, rhombische Krystalle, schmolz bei 80.5—81.5°, löste sich leicht in den üblichen heissen Lösungsmitteln, merklich in siedendem Wasser, aus dem es sich beim Erkalten zunächst als Emulsion abschied, und erwies sich bei der Analyse als das erwartete

γ-Cyanpropylphtalimid, $C_8H_4O_2:N . (CH_2)_3 . CN$.

Berechnet für $C_{12}H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N 13.08	13.04 pCt.

Die nämliche Verbindung lässt sich gewinnen, wenn man statt des γ-Brombutyronitrils das γ-Chlorbutyronitril von Henry[1]) mit Phtalimidkalium auf 150—180° erhitzt und das Product ebenso, wie oben angegeben, behandelt.

Die Zerlegung der Phtalylverbindung durch Salzsäure vollzieht sich gemäss der Gleichung:

$$C_8H_4O_2:N(CH_2)_3CN + 4H_2O = C_6H_4(CO_2H)_2 + NH_3 + NH_2(CH_2)_2CO_2H,$$

wenn man die (rohe) Phtalylverbindung (10 g) mit etwa 27procentiger Salzsäure (100 ccm) 3 Stunden lang am Rückflusskühler kocht; im Verlaufe dieser Zeit geht die anfangs geschmolzene Substanz völlig in Lösung. Letztere wird nach dem Erkalten von der auskrystallisirten Phtalsäure abfiltrirt, das Filtrat durch Eindampfen auf dem Wasserbade von ungebundener Salzsäure befreit und die verbliebene Salzmasse, welche aus Salmiak und salzsaurer Amidosäure besteht, zur

[1]) Bull. soc. chim. 45, 341.

Verjagung des Ammoniaks mit überschüssigem Barytwasser gekocht. Aus der nunmehr ammoniakfreien Flüssigkeit fällt man in der Siedehitze durch Schwefelsäure den Baryt bis auf Spuren aus, filtrirt, dampft das Filtrat auf dem Wasserbade ein, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, schlägt die Salzsäure durch Silberoxyd nieder und entfernt im Filtrat vom Chlorsilber die geringen Mengen gelösten Silbers durch Schwefelwasserstoff. Die Lösung giebt nach dem Einengen auf dem Wasserbade einen schwach bräunlich gefärbten, theilweise krystallinischen Rückstand, welchen man in wenig Wasser löst und dann mit dem mehrfachen Volumen Holzgeist versetzt; filtrirt man jetzt von geringen Mengen einer weissen Abscheidung ab und mischt dem Filtrat warmen Aether bis zur beginnenden Trübung zu, so scheidet sich bald in schneeweissen Krystallblättchen

γ-Amidobuttersäure, $NH_2 . CH_2 . CH_2 . CH_2 . CO_2H$

ab. Aus den Analysen ergeben sich nach Abzug einer geringen (etwa 1.2 pCt. betragenden) Aschenmenge folgende Werthe:

	Berechnet für $C_4H_9NO_2$	Gefunden I.	II.	
C	46.60	46.44	—	pCt.
H	8.74	9.05	—	»
N	13.59	—	13.66	»

Die Säure ist sehr leicht löslich in Wasser und schmilzt bei 183 bis 184° unter Aufschäumen zusammen; sie verliert dabei die Elemente des Wassers. Um diese Wasserabspaltung zu vervollständigen, erhitzt man die Säure im Kölbchen auf 200° so lange, als noch unter Schäumen Wasser abdestillirt; die völlig klare, im Kölbchen verbliebene Flüssigkeit wird jetzt stärker erhitzt, worauf bei 245° ein farbloses Oel destillirt. Dasselbe besitzt die Formel C_4H_7NO:

	Berechnet für C_4H_7NO	Gefunden I.	II.	
C	56.47	56.71	—	pCt.
H	8.24	8.50	—	»
N	16.47	—	16.87	»

Nach den Beobachtungen, welche J. Tafel [1]) an der γ-Amidosäure und C. Schotten [2]) an der δ-Amidovaleriansäure gemacht haben, ist es wohl kaum zweifelhaft, dass das vorliegende Anhydrid der δ-Amidobuttersäure die Imidoverbindung, d. h.

Pyrrolidon, $\begin{matrix} CH_2 . CH_2 \\ CH_2 . CO \end{matrix}\!\!>\!NH$

darstellt.

---

[1]) Diese Berichte XIX, 2414; XX, 249; XXII, 1860.
[2]) Diese Berichte XXI, 2235.

Das Pyrrolidon erstarrt beim Abkühlen zu einer farblosen, faserigen Krystallmasse, welche bei 25—28° schmilzt und besonders beim Erwärmen ähnlich dem Acetamid riecht. Die Substanz löst sich sehr leicht in Wasser.

Die wässrige Lösung des Pyrrolidons reagirt neutral. Eine concentrirte, wässrige Lösung, welche mit Salzsäure versetzt ist, giebt mit Platinchlorid und Goldchlorid schön krystallisirte, ziemlich wasserlösliche Doppelsalze, und zwar fällt das Goldsalz zunächst als gelbes Oel aus, welches nach kurzer Zeit zu einem citronengelben Brei erstarrt und aus lauwarmem Wasser umkrystallisirt werden kann.

An feuchter Luft zerfliesst das feste Pyrrolidon, um bald darauf wieder zu Krystallen zu erstarren. Dieselben Krystalle entstehen auch, wenn man geschmolzenes Pyrrolidon mit wenig Wasser verrührt, und treten bei langsamer Bildung in schönen rhombischen oder gestreckten, sechsseitigen Tafeln auf, welche bei 35° schmelzen; über Schwefelsäure zerfliessen diese Krystalle wieder, indem sie unter Wasserabgabe in Pyrrolidon zurück gehen; der für die Analyse bestimmte Antheil der Substanz wurde deshalb an der Luft bis zur Gewichtsconstanz getrocknet; dabei ergab sich, dass das Hydrat des Pyrrolidons die Formel $C_4H_7NO + H_2O$ besitzt, also mit der Amidobuttersäure isomer ist.

Berechnet für $C_4H_9NO_2$		Gefunden
C	46.60	46.91 pCt.
H	8.74	8.79 »

Ob die γ-Amidobuttersäure, wie man wohl erwarten darf, mit Schotten's Piperidinsäure[1]) identisch ist, muss die weitere Untersuchung lehren.

596. Amé Pictet und H. J. Ankersmit: Ueber Phenanthridin.

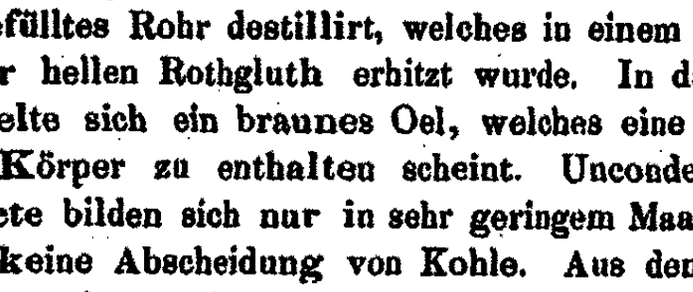
(Eingegangen am 27. December.)

Von den fünf möglichen Körpern, welche sich theoretisch vom Phenanthren durch Austausch einer CH-Gruppe gegen Stickstoff ableiten lassen, sind bis heute nur zwei bekannt, nämlich die beiden Naphtochinoline, welche das Stickstoffatom in einem der endständigen Ringe des Phenanthrens enthalten. Es ist uns jetzt gelungen, eine dritte isomere Base darzustellen, bei welcher der Stickstoff im mittleren Ringe steht. Für dieses Acridin der Phenanthrenreihe möchten

[1]) Diese Berichte XVI, 648.

wir den Namen Phenanthridin behalten, welcher schon von Etard und von Bernthsen für die noch unbekannte Base gebraucht worden ist.

Das Phenanthridin haben wir beim Durchleiten der Dämpfe von Benzylidenanilin durch eine hellroth glühende Röhre erhalten:



Benzylidenanilin — Phenanthridin.

Diesen Versuch hat schon Graebe [1]) bei Gelegenheit seiner Synthese des Acridins aus *o*-Tolylanilin angestellt. Er destillirte das Benzylidenanilin durch eine bis zur schwachen Rothgluth erhitzte Verbrennungsröhre und erhielt nur in geringer Menge neben Anilin eine hochsiedende Base, die er der schwachen Ausbeute wegen nicht genauer charakterisiren konnte; er genügte sich damit, zu constatiren, dass diese hochsiedende Fraction kein Acridin enthielt. Möglicherweise waren in derselben kleine Mengen von Phenanthridin vorhanden, obgleich wir bei unseren Versuchen bemerken konnten, dass die Bildung dieser Base einer bis fast zur Weissgluth erhöhten Temperatur bedarf.

In ähnlicher Weise erhielt vor einigen Jahren Etard [2]) durch pyrogene Condensation des Benzyliden-*o*-toluidins einen Körper, den er als Methylphenanthridin auffasste. Der Eine von uns [3]) hat aber gezeigt, dass diese allerdings sehr schwache Base, welche sich bei relativ niedriger Temperatur bildet, mit Phenanthridin in keiner Beziehung steht und P_2-2-Phenylindol ist.

Zur Gewinnung des Phenanthridins haben wir folgendermaassen verfahren: das Benzylidenanilin wurde durch ein eisernes, mit Bimssteinstücken gefülltes Rohr destillirt, welches in einem Mermet'schen Ofen [4]) bis zur hellen Rothgluth erhitzt wurde. In der abgekühlten Vorlage sammelte sich ein braunes Oel, welches eine grosse Anzahl verschiedener Körper zu enthalten scheint. Uncondensirbare, gasförmige Producte bilden sich nur in sehr geringem Maasse, und in der Röhre erfolgt keine Abscheidung von Kohle. Aus dem Gemisch der flüssigen Condensationsproducte haben wir vorläufig nur das Phenanthridin zu isoliren versucht. Zu diesem Zwecke wurde das Oel durch Destillation in zwei Portionen getrennt und die zweite, über 250° übergehende Fraction mit verdünnter Salzsäure in der Wärme behandelt. Die so erhaltene tiefgelbe Lösung wurde dann mit Quecksilberchlorid versetzt. Es entstand ein voluminöser Niederschlag, welcher aus heissem Wasser umkrystallisirt und mit siedendem Alkohol behandelt wurde. Das Chlormercurat des Phenanthridins bleibt bei

[1]) Diese Berichte XVII, 1370.
[2]) Diese Berichte XV, 2917.
[3]) Diese Berichte XIX, 1063.
[4]) Vergl. Graebe, diese Berichte XX, 660.

dieser letzten Operation als in heissem Alkohol fast unlöslich zurück. Die aus diesem Salze in Freiheit gesetzte Base wurde endlich durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf und Krystallisation aus verdünntem Alkohol gereinigt. Wir erhielten sie so in Form schöner, weisser Nadeln, welche bei der Analyse folgende Zahlen lieferten:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N$
C	87.19	87.15 pCt.
H	5.08	5.03 »
N	7.72	7.82 »

Eine Dampfdichtebestimmung, nach V. Meyer in Schwefeldampf ausgeführt, gab den Werth 6.5, während die Formel $C_{13}H_9N$ 6.2 erfordert.

Unsere Base ist somit isomer mit Acridin, an welches sie übrigens durch ihre Eigenschaften und ihr ganzes Verhalten lebhaft erinnert. Diese Aehnlichkeit sowie die Bildungsweise des Körpers aus Benzylidenanilin lassen wohl nicht zweifeln, dass seine Constitution der oben angegebenen Formel entspricht. Wir werden trotzdem versuchen, einen Beweis für diese Constitution durch die Oxydation zu bringen und hoffen so entweder zu einem Diphenylderivat oder zu einer Carbonsäure des Chinolins resp. Isochinolins zu gelangen.

Das Phenanthridin bildet, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, lange, haarfeine, weisse Nadeln, welche bei 104° schmelzen. Es siedet ohne Zersetzung über 360°. Mit den Wasserdämpfen ist es ziemlich schwer flüchtig. In heissem Wasser löst es sich wenig, in kaltem sehr wenig (1 Theil in ungefähr 3500 Theilen Wasser), in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol sehr leicht. Die wässrige Lösung besitzt eine schwache blaue Fluorescenz.

In der Kälte hat Phenanthridin fast keinen Geruch. Seine Dämpfe sind dagegen stechend und reizen zum Niesen, aber doch in einem viel geringeren Grade als diejenigen des Acridins. Der Geschmack, besonders bei der salzsauren Lösung, ist brennend und pfefferartig.

Das Phenanthridin ist eine ziemlich starke Base. Seine Salze sind gelb und krystallisiren meistens sehr schön. Im Allgemeinen sind sie löslicher, weniger intensiv gefärbt und nicht so stark fluorescirend als diejenigen des Acridins. Wir haben bis jetzt folgende etwas näher untersucht.

Das Chlorhydrat krystallisirt in breiten Nadeln, und ist in Wasser leicht löslich. Seine verdünnte Lösung besitzt eine blaue Fluorescenz, welche, wie bei den Acridinsalzen, bei zunehmender Concentration sich allmählich in eine grüne verwandelt und bald ganz verschwindet.

Natriumnitrit ruft in der Lösung dieses Salzes einen voluminösen, nicht krystallinischen, gelben Niederschlag. Der so entstehende

Körper ist das Nitrit des Phenanthridins, welches wie das entsprechende Salz des Acridins in Wasser sehr schwer löslich ist, und stellt kein Nitrosamin dar, da er durch verdünnte Natronlauge zersetzt wird und die Liebermann'sche Reaction nicht giebt. Die tertiäre Natur des Phenanthridins ist somit festgestellt.

Das Chlorplatinat wird durch Krystallisation aus heisser verdünnter Salzsäure in verzweigten Nadeln erhalten. Es ist in siedendem Wasser fast unlöslich und bei 225° noch nicht geschmolzen. Eine Platinbestimmung der lufttrockenen Substanz ergab:

	Gefunden	Ber. für $(C_{13}H_9N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	25.41	25.35 pCt.

Das Chloraurat löst sich ebenfalls fast garnicht in heissem Wasser, leichter in heisser Salzsäure und scheidet sich daraus beim Erkalten in langen prismatischen Nadeln.

Das Chlormercurat krystallisirt aus nicht zu concentrirten, salzsauren Lösungen in kleinen Prismen aus, die durch Pyramiden begrenzt sind; aus concentrirten Lösungen bei raschem Abkühlen in langen, sternförmig gruppirten Nadeln. Beide Modificationen schmelzen bei 190°. Quecksilberbestimmung:

	Gefunden	Ber. für $C_{13}H_9N \cdot HCl \cdot HgCl_2$
Hg	41.13	41.12 pCt.

Das Picrat bildet dünne Nädelchen; es kann bis 220° erhitzt werden, ohne zu schmelzen oder sich zu zersetzen.

Das Bichromat ist in warmem Wasser ziemlich leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten in langen, haarfeinen Nadeln.

In der salzsauren Lösung der Base erzeugt Jodkalium einen gelben, Jodjodkalium einen rothbraunen, Natriumsulfit aber keinen Niederschlag.

Das Jodmethylat des Phenanthridins wurde durch kurzes Erwärmen der Base mit Methyljodid auf dem Wasserbade und Umkrystallisiren aus Alkohol in Form dicker, gelber Prismen vom Schmelzpunkt 199—201° erhalten. Das entsprechende Platindoppelsalz $(C_{13}H_9N \cdot CH_3Cl)_2PtCl_4$, haben wir durch Digestion der wässerigen Lösung des Jodmethylats mit Chlorsilber und Fällen mit Platinchlorid als einen voluminösen, fast weissen Niederschlag erhalten, welcher folgenden Platingehalt zeigte:

	Gefunden	Berechnet
Pt	24.41	24.40 pCt.

In der folgenden Tabelle stellen wir zur besseren Identificirung die wichtigsten Eigenschaften des Acridins und des Phenanthridins und ihrer Salze neben einander zusammen. Diese Vergleichung wurde durch die Freundlichkeit von Hrn. Prof. Graebe ermöglicht, welcher uns eine Probe reinen Acridins zur Verfügung stellte:

	Acridin.	Phenanthridin.
Schmelzpunkt der freien Base	107°	104°.
Platindoppelsalz	kleine, sternförmig gruppirte Nadeln, Schmp. über 225°	büschelförmige Nadeln, Schmp. über 225°.
Golddoppelsalz	lange Nadeln, in heissem Wasser wenig löslich	lange Nadeln, in heissem Wasser fast unlöslich.
Quecksilberdoppelsalz	lange, sternförmig gruppirte Nadeln, Schmp. 225° [1])	lange, sternförmig gruppirte Nadeln, Schmp. 190°.
Bichromat	kurze Nadeln, in heissem Wasser kaum löslich	lange, haarfeine Nadeln, in heissem Wasser ziemlich leicht löslich.
Picrat	prismatische Nadeln, zersetzt sich gegen 200°	feine, dünne Nädelchen, bei 220° noch unverändert.
Nitrit	kurze Nädelchen	flockiger, nicht krystallinischer Niederschlag.
Natriumsulfit erzeugt in der Lösung des Chlorhydrats	einen aus kleinen, braunrothen Nadeln bestehenden Niederschlag	keinen Niederschlag.
Jodkalium erzeugt in den Lösungen des Chlorhydrats	einen aus langen, gelben Nadeln bestehenden Niederschlag	einen aus gelben Körnern bestehenden Niederschlag.

[1]) Der Schmelzpunkt dieses für Acridin sehr charakteristischen Salzes war noch nicht bestimmt worden.

Der Hauptunterschied zwischen Phenanthridin und Acridin liegt aber im Verhalten beider Basen gegen Reductionsmittel. Während bekanntlich Acridin dabei in einen Körper übergeführt wird, welcher keinen basischen Charakter mehr besitzt, liefert das Phenanthridin, bei der Behandlung mit Zinn und Salzsäure, ein basisches Hydroderivat.

Dieser näher zu untersuchende Körper krystallisirt aus Alkohol in kleinen, weissen Nadeln, die gegen 100° schmelzen. Seine salzsaure Lösung ist farblos und besitzt keine Fluorescenz. Natriumnitrit fällt daraus ein krystallisirtes Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Reaction in glatter Weise zeigt. Durch Wasserstoffaddition wird also das tertiäre Phenanthridin in eine secundäre Base und nicht wie das Acridin in ein neutrales Reductionsproduct verwandelt.

Der Grund des verschiedenen chemischen Charakters der beiden isomeren Hydroderivate muss wohl in der verschiedenen Bindung der Imidogruppe gesucht werden. Während diese Gruppe beim Hydroacridin, wie bei dem ebenfalls indifferenten Carbazol, in Verbindung mit zwei Phenylengruppen steht, befindet sie sich im Hydrophenanthridin zwischen einer Phenylen- und einer Methylengruppe.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Genf. Universitätslaboratorium.

---

597. Paul Matthes: Ueber das Verhalten von α-β-Dinaphtylamin bei der Combination mit Diazobenzol.

(Eingegangen am 21. Dezember.)

Zur Aufklärung der Constitution der durch Oxydation der Azoverbindungen entstehenden Azammoniumbasen wurde das Verhalten von drei Paar Isomeren dieser Körperklasse im Universitätslaboratorium zu Marburg unter Leitung des Prof. Zincke von mir untersucht[1]).

Die Darstellung des Ausgangsmaterials, der Azokörper bot im Allgemeinen keine Schwierigkeiten dar; die Ausbeuten bei sämmtlichen waren höchst befriedigend. Es kamen zur Verwendung:

1) Benzolazo-β-naphtyltolylamin und Toluolazo-β-naphtylphenylamin;

2) Benzolazo-β-β-dinaphtylamin und β-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin;

3) α-Naphtalinazo-β-naphtylphenylamin und Benzolazo-α-β-dinaphtylamin.

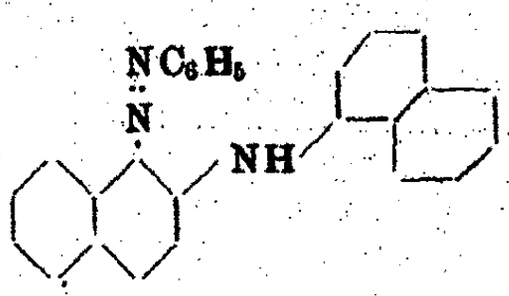
---

[1]) Inaug.-Diss. Marburg 1888.

Während aber alle anderen Azokörper sich bei der Combination mit rother Farbe schön krystallinisch ausschieden, auch wenn der Ueberschuss an Mineralsäure durch Natriumacetat nicht beseitigt war, zeigte der zuletzt erwähnte Körper von diesem Verhalten wesentliche Unterschiede; er fiel als violettes Salz aus und nahm die rothe Farbe erst durch Behandeln mit Ammoniak an. Ebenso standen die geringen Ausbeuten, die die Oxydation dieses Körpers ergab, nicht in Uebereinstimmung mit den vorher untersuchten.

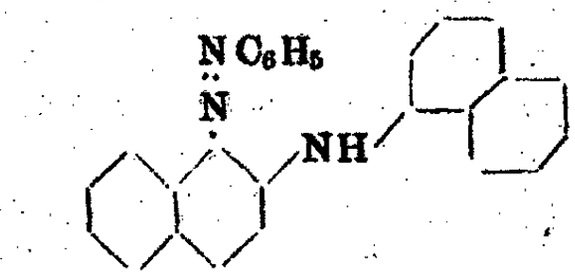
Auf Veranlassung von Dr. O. N. Witt, der diese Abweichungen auf die Anwesenheit des α-Kerns im Dinaphtylamin zurückführte, habe ich nachstehende Untersuchungen ausgeführt.

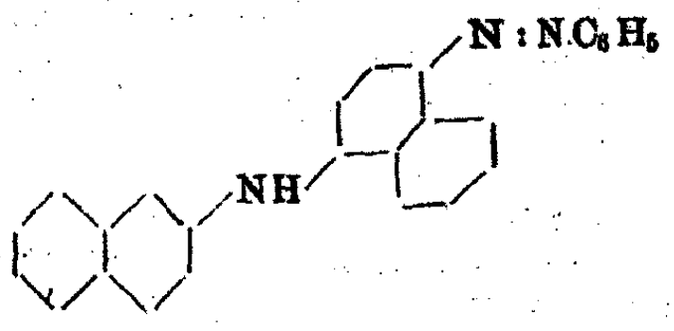
Trägt man eine Lösung von Diazobenzol in eine solche von α-β-Dinaphtylamin in Aceton bei Gegenwart von Natriumacetat in der Kälte ein, so resultirt allein der zu erwartende Azokörper



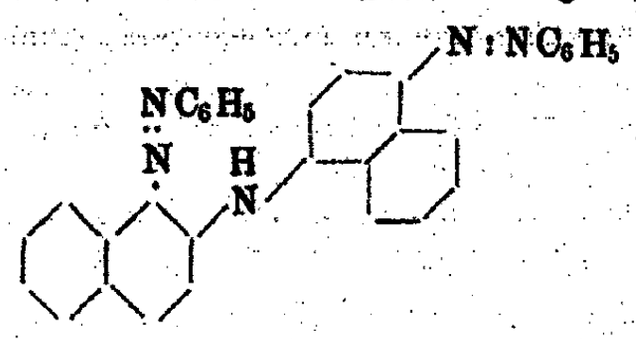
Der Diazorest tritt in die freie Orthostellung des in der β-Stellung gebundenen Naphtalinkerns.

Führt man dieselbe Combination, wie es bei der oben erwähnten Arbeit geschehen ist, bei Gegenwart von Salzsäure und einer Temperatur von 40—50° C. aus, so tritt der Diazorest nicht nur in den in der β-Stellung gebundenen, sondern auch theilweise in den in der α-Stellung gebundenen Kern ein, so dass ein Gemisch folgender zwei Azokörper entsteht:





Ausserdem aber bildet sich durch weiteren Eintritt von Diazobenzol in diese beiden Körper eine gewisse Menge des Disazokörpers:



Da der Disazokörper in Alkohol viel weniger löslich ist, als beide Azoverbindungen, bereitet seine Abscheidung keine Schwierigkeiten; man kocht wiederholt mit Alkohol aus, der den grössten Theil der Monoazoverbindungen aufnimmt, während der Disazokörper ungelöst zurückbleibt.

Die Trennung der beiden Monoazokörper ist schwieriger, da ihre Lösungsverhältnisse in allen Medien sich sehr wenig unterscheiden. Nur in Benzol ist der α-Körper etwas mehr löslich als der β-Körper; es gelingt, letzteren durch mehrfaches Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel vollkommen rein zu erhalten, was daran erkannt wird, dass er beim Behandeln mit Mineralsäuren glatt in Azin übergeht. Er krystallisirt in langen, wolligen, intensiv roth gefärbten Nadeln, die den Schmelzpunkt 167° C. haben. Die Analyse ergab die erwarteten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.65	83.50 pCt.
H	5.09	5.38 »
N	11.26	11.33 »

Aus dem aus den Mutterlaugen gewonnenen Gemisch ist durch Krystallisation der α-Körper nicht rein zu erhalten. Man muss dies auf Umwegen erreichen. Die erwähnten Rückstände werden in essigsaurer Lösung mit Mineralsäuren behandelt, wodurch der β-Körper in Azin, der α-Körper in das betreffende Salz übergeht. Beide werden durch Wasser ausgefällt. Das Azin ist aber in Alkohol so gut wie unlöslich, während das Salz von diesem Medium in grossen Mengen aufgenommen wird. Durch Ammoniak wird der Azokörper ausgeschieden. Nach Umkrystallisiren aus heissem Alkohol bis zur vollkommenen Reinheit zeigten die kurzen, derben, gelblich-rothen Prismen, in denen er krystallisirt, den Schmelzpunkt 137° C. Auch die Analyse dieses Körpers ergab die erwarteten Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	83.65	83.42 pCt.
H	5.09	5.35 »
N	11.26	11.42 »

Der oben erwähnte, beim Auskochen mit Alkohol als Rückstand gebliebene Disazokörper krystallisirt aus Benzol in langen, wolligen, violetten Nadeln vom Schmelzpunkt 238° C. Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
C	80.50	80.40 pCt.
H	4.82	5.16 »
N	14.68	14.99 »

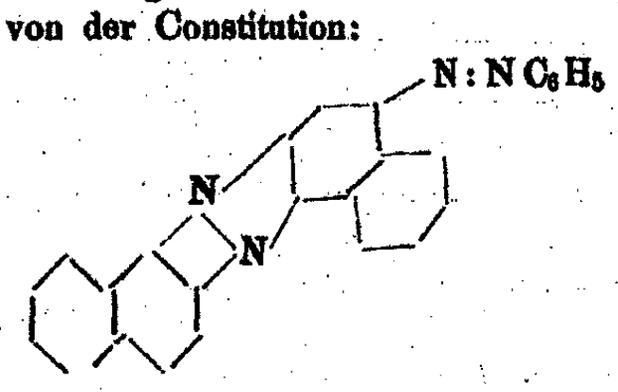
Es lag nahe, zu untersuchen, ob dieser Körper aus den beiden erwähnten Monoazoverbindungen durch Behandeln mit Diazobenzol erhalten werden könne; und in der That gelingt es bei beiden ohne Schwierigkeiten, wenn das genügende Quantum Lösungsmittel verwandt wird, um den schwer löslichen Azokörper auch in der Kälte gelöst zu erhalten. Daher erklärt sich auch das Ausbleiben dieses Körpers bei der Combination von α-β-Dinaphtylamin mit Diazobenzolchlorid in der Kälte und sein Auftreten bei der Combination bei erhöhter Temperatur.

Kocht man den eben beschriebenen, violetten Disazokörper mit Eisessig längere Zeit (am besten ist die Anwendung eines Extractionsapparats), so entsteht ein in wolligen Nadeln krystallisirender bräunlich gelber Körper, der in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, nach wiederholtem Auskochen mit Benzol den constanten Schmelzpunkt 287° C. zeigt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

C	81.51 pCt.
H	4.63 »
N	14.81 »

Diese Resultate wurden erst verständlich, als ich den Körper der Reduction durch Zinkstaub und Salzsäure unterwarf. Dabei entstand ein Farbstoff, der durch seine Eigenschaften (rothe Lösung der Salze, prachtvoll grüne Fluorescenz der gelben Lösung der freien Base in Alkohol) zweifellos als ein Eurhodin sich zu erkennen gab, obgleich die vorliegende Menge zur Analyse nicht ausreichte.

Dieses Verhalten bei der Reduction im Verein mit den analytischen Ergebnissen erweisen den braungelben Körper als ein Naphtazin, in welchem ein Wasserstoffatom durch die Benzolazogruppe vertreten ist. Da die Azinbildung nur durch Abspalten des Benzolkerns des Diazorestes im β-Kern eingetreten sein kann, so ist es unzweifelhaft, dass ein Azoazin von der Constitution:



vorliegt.

Aus Vorstehendem ist ersichtlich, dass bei Darstellung von Azokörpern aus Dinaphtylamin die Anwesenheit eines α-Kerne in letzterem unter Umständen den Eintritt der Azogruppe in den α-Kern gestattet.

Nicht uninteressant erscheint auch die Bildung des Disazokörpers aus beiden Monoazoverbindungen, sowie die Ueberführung desselben in Azoazin und Eurhodin.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Charlottenburg.

---

598. Wilhelm Wislicenus und Karl Spiro: Ueber die Einwirkung von Anilin auf Oxalessigester und Methyloxalessigester.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 31. December.)

Nach den bekannten Reactionen von L. Knorr [1]) und von Conrad und Limpach [2]) lassen sich aus Acetessigester und Anilin leicht Derivate des α- resp. γ-Oxychinolins gewinnen. Dieselben Synthesen lassen sich auch bei andern β-Ketonsäureestern, wie z. B. beim Benzoylessigester [3]), durchführen; dagegen liefert nach unsern Versuchen der Oxalessigester mit dem Anilin ein Product, welches der Chinolinreihe nicht angehört.

Wenn man die beiden Verbindungen mit einander mischt, bemerkt man eine starke Erwärmung und Trübung der Flüssigkeit durch ausgeschiedenes Wasser. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt ein gelbes, dickflüssiges Oel, welches nach einiger Zeit wenige gelbe Krystalle absetzt, deren Menge um so grösser ist, je höher die Temperatur bei der Reaction gestiegen war. Diese Krystalle sind identisch mit einem unten zu beschreibenden Product.

Um das Oel in möglichst reinem Zustande zu erhalten, verfuhren wir folgendermaassen: Reiner Oxalessigester wurde zu 2 Theilen in einer in Eis stehenden Schale mit 1 Theil frisch destillirtem Anilin langsam versetzt, so dass jede Erwärmung unterdrückt wurde. Das ausgeschiedene Wasser wurde im Vacuum über Schwefelsäure entfernt, das Oel in Aether gelöst und mit sehr verdünnter Schwefelsäure und

---

[1]) Ann. Chem. Pharm. 236, 69 ff.
[2]) Diese Berichte XX, 944.
[3]) Diese Berichte XXI, 521.

darauf mit ebensolcher Natronlauge rasch geschüttelt. Dadurch konnte etwas unverändertes Anilin und etwas unveränderter Oxalessigester entfernt werden. Die durch trockene Filter mehrfach filtrirte ätherische Lösung wurde durch Stehenlassen im Vacuum über Schwefelsäure von Aether befreit und hinterliess dann ein gelbliches Oel, welches auch bei langem Stehen keinen festen Körper ausschied. Mehr als ein Molekül Anilin nimmt der Oxalessigester in der Kälte nicht auf; alles überschüssige Anilin lässt sich aus der ätherischen Lösung des Reactionsproductes durch verdünnte Säuren ausschütteln. Es verläuft daher die Reaction analog der Bildung des β-Phenylamido-α-crotonsäureesters aus Acetessigester nach folgender Gleichung:

$$\underset{\text{Oxalessigester}}{C_8H_{12}O_5} + \underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} = H_2O + C_{14}H_{17}O_4N.$$

Das oben erwähnte möglichst gereinigte Oel ergab bei einer Stickstoffbestimmung den auf die Formel $C_{14}H_{17}O_4N$ stimmenden Stickstoffgehalt (5.4 pCt. statt der berechneten 5.3 pCt. Stickstoff). Die Verbindung möge als

Aniloxalessigester

bezeichnet werden. Es kommt ihr eine der beiden folgenden Constitutionsformeln zu:

$$\begin{array}{ll} COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \\ \vdots & \vdots \\ C{=}N.C_6H_5 & C.NH.C_6H_5 \\ \vdots & \vdots \\ CH_2 & CH \\ \vdots & \vdots \\ COOC_2H_5 & COOC_2H_5 \end{array}$$

Dieser ölige Ester ist unlöslich in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien, in Alkohol und Aether löst er sich leicht. Die alkoholische Lösung giebt mit Eisenchlorid keine Färbung. Zum Erstarren lässt er sich nicht bringen; bei 10 mm Druck und einer nahe bei 200° gelegenen Temperatur destillirt er theilweise als gelbes Oel, welches jedoch in Folge einer gleichzeitigen ziemlich starken Zersetzung nicht rein ist. Beim Erwärmen mit Alkali und beim Einleiten gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in die ätherische Lösung spaltet sich sehr leicht Anilin ab.

Beim Erhitzen des Aniloxalessigesters wird Wasser und Alkohol abgespalten, es treten also wohl analoge Condensationen ein, wie sie von Conrad und Limpach (a. a. O.) beim β-Phenylamidocrotonsäureester beobachtet worden sind. Es gelang auch, zwei Körper aus den Condensationsproducten zu isoliren, von denen der eine (Schmelzpunkt 107—108°) die Zusammensetzung $C_{14}H_{15}NO_3$, der andere (Schmelzpunkt 212—213°) die Formel $C_{12}H_{11}NO_3$ zu haben scheint.

Die Ausbeute an diesen reinen Verbindungen ist aber so gering (sie beträgt nur Bruchtheile von Procenten), dass wir von einer näheren Untersuchung Abstand genommen haben [1]).

Condensation von Anilin und Oxalessigester bei höherer Temperatur.

Nach den Versuchen von Knorr (a. a. O.) verbinden sich Acetessigester und Anilin bei 110° zu dem Anilid der Acetessigsäure. Anders verhält sich unter den gleichen Bedingungen der Oxalessigester. Derselbe liefert, wie schon oben erwähnt wurde, beim Erwärmen mit Anilin immer einen gelben, sehr beständigen, krystallisirten Körper, der sich nach folgender Gleichung bildet:

$$\underset{\text{Oxalessigester}}{C_8H_{12}O_5} + 2\,\underset{\text{Anilin}}{C_6H_7N} = C_{16}H_{12}N_2O_2 + 2\,\underset{\text{Alkohol}}{C_2H_6O} + H_2O.$$

Bei der Darstellung desselben muss man von reinem fractionirtem Oxalessigester ausgehen. Da der käufliche Oxalessigester wahrscheinlich etwas Oxalsäureester enthält, so bildet sich bei directer Anwendung desselben Oxanilid [2]), welches sich durch Umkrystallisiren nicht entfernen lässt und den Schmelzpunkt der gelben Verbindung bedeutend erniedrigt.

Am besten erhitzt man den Oxalessigester mit der 2 Molekülen entsprechenden Menge Anilin mehrere Stunden auf 130—150° im geschlossenen Rohr. Nach dem Erkalten ist der Inhalt zu einem Brei gelber Krystalle erstarrt, welche durch Waschen mit Aether von beigemengtem Oel befreit werden und nach viermaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol rein sind. Dann liegt der Schmelzpunkt bei 231—232°.

I. 0.1351 g gaben 0.3616 g Kohlensäure und 0.0560 g Wasser.
II. 0.1650 g gaben 0.4412 g Kohlensäure und 0.0720 g Wasser.
III. 0.1313 g gaben 12.4 ccm Stickstoff bei 18° und 746 mm Druck.
IV. 0.1335 g gaben 12.75 ccm Stickstoff bei 22° und 745.5 mm Druck.
V. 0.1378 g gaben 12.6 ccm Stickstoff bei 15° und 746 mm Druck.

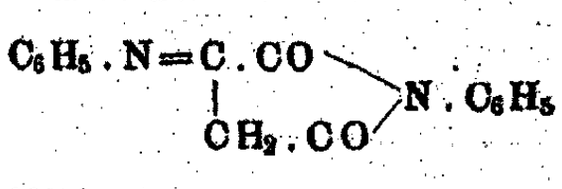
	Berechnet für $C_{16}H_{12}N_2O_2$	Gefunden I.	II.	III.	IV.	V.	
C	72.7	73.0	72.6	—	—	—	pCt.
H	4.5	4.7	4.7	—	—	—	»
N	10.6	—	—	10.6	10.6	10.5	»

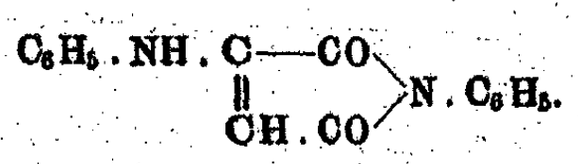
[1]) Näheres findet sich in der Dissertation von K. Spiro, Würzburg 1889, »Beiträge zur Kenntniss des Oxalessigesters«.

[2]) Die in den Lehrbüchern befindliche Angabe über den Siedepunkt des Oxanilids (320°) ist unrichtig. Dasselbe siedet erst über 360°.

Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, etwas leichter in heissem Eisessig, dagegen unlöslich in Wasser und in Aether.

Alle diese Eigenschaften deuten darauf hin, dass dieselbe identisch ist mit einem allerdings nicht sehr ausführlich beschriebenen Körper, welchen Reissert [1]) beim Kochen der Dibrombernsteinsäure mit Anilin in wässriger Lösung und A. Michael [2]) beim Kochen der wässrigen Lösung des sauren brommaleïnsauren Anilins mit Anilin erhalten hat. Es kommt ihm eine der nachstehenden Constitutionsformeln zu:





Michael, welcher der letzteren den Vorzug giebt, nennt die Verbindung Phenylamidomaleïnsäureanil.

Ein von uns angestellter Vergleich mit dem nach Reissert aus Dibrombernsteinsäure dargestellten Präparate bestätigte die Identität mit dem Oxalessigesterderivat.

Die Ausbeute an diesem Product beträgt etwa 60 pCt. vom angewandten Oxalessigester. In quantitativer Ausbeute kann man es aus dem oben erwähnten Aniloxalessigester gewinnen, wenn man denselben mit 1 Molekül Anilin auf 150° erhitzt. Ein auf diese Weise dargestelltes Präparat zeigte den Schmelzpunkt 232—233° und besass dieselbe Zusammensetzung.

Anilin und Methyloxalessigester.

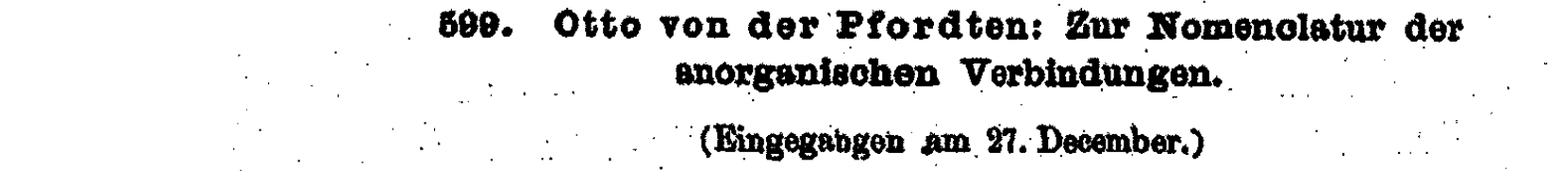
Viel schwieriger als mit dem Oxalessigester verbindet sich Anilin mit dem Methyloxalessigester, $COOC_2H_5.CO.CH(CH_3).COOC_2H_5$, welcher von dem Einen von uns und E. Arnold aus Oxalsäureester und Propionsäureester dargestellt worden ist [3]). Mischt man Methyloxalessigester mit der einem Molekül entsprechenden Menge Anilin, so tritt in der Kälte keinerlei Reaction ein. Erst beim Erwärmen macht sich durch eine Trübung der Flüssigkeit die Ausscheidung von Wasser bemerklich. Entfernt man dasselbe durch Erhitzen, so bleibt ein zähflüssiges gelbes Oel zurück — ohne Zweifel der Anilmethyloxalessigester.

Wird hingegen Methyloxalessigester mit zwei Molekülen Anilin erhitzt, so destillirt zunächst Wasser ab, und erst, wenn die Temperatur auf 180° gestiegen ist, kann man das Abdestilliren von Alkohol aus

---

[1]) Diese Berichte XIX, 626.
[2]) Diese Berichte XIX, 1377.
[3]) Ann. Chem. Pharm. 246, 329.

dem Reactionsgemisch bemerken. Der Rückstand erstarrt in der Kälte, wird dann mit Aether gewaschen und wiederholt aus Eisessig und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält auf diese Weise glänzend goldgelbe, blättrige Kryställchen, welche das nächsthöhere Homologe des »Anilidomaleïnsäureanils« sind:



0.2368 g gaben 0.6350 g Kohlensäure und 0.1117 g Wasser.
0.1078 g gaben 9.6 ccm Stickstoff bei 16° und 747 mm Druck.

Ber. für $C_{17}H_{14}N_2O_2$		Gefunden
C	73.4	73.1 pCt.
H	5.0	5.2 »
N	16.1	16.2 »

Die Ausbeute betrug 85 pCt. der Theorie. Der Körper ist in heissem Eisessig und Alkohol leicht löslich, in Wasser und Aether unlöslich. Er sintert bei 150° und schmilzt bei 158—160° zu einer rothgelben Flüssigkeit, welche leicht wieder erstarrt. Beim Erhitzen mit Natronlauge wird er unter Abspaltung von Anilin zersetzt.

---

599. Otto von der Pfordten: Zur Nomenclatur der anorganischen Verbindungen.

(Eingegangen am 27. December.)

Während die organische Chemie, in Uebereinstimmung mit ihrer vielbewunderten klaren und übersichtlichen Systematik auch eine im Allgemeinen trefflich durchgebildete Nomenclatur besitzt, haftet der Nomenclatur der anorganischen Körper noch viel Veraltetes und Traditionelles an. Dort haben wir es hauptsächlich mit Radicalen und substituirend eintretenden Atomen und Atomgruppen zu thun, deren Bezeichnungsweise zwar Gedächtnisssache ist, nach deren Aneignung sich aber meist die Constitution des Körpers, sowie seine Analogien in einfacher Weise aus dem Namen desselben ergeben. In der anorganischen Chemie spielen die verschiedenen Verbindungsstufen der Elemente, häufig ungenauer Oxydationsstufen genannt, die Hauptrolle; ihre Bezeichnungsweise lässt aber die Klarheit, sowie besonders das Hervortreten der Analogien vermissen. Denn für die Benennung der bei den meisten Elementen vorkommenden verschiedenen

Verbindungsstufen sind in der heutigen Litteratur noch drei verschiedene Principe im Gebrauch, welche nebeneinander angewandt werden.

I. Bezeichnung der verschiedenen Chloride als Chlorür, Chlorid, Subchlorür, Superchlorid; entsprechend der Oxyde als Suboxydul, Oxydul, Oxyd, Superoxyd; und der Salze als Oxydul-, Sesquioxyd- und Oxydsalze.

II. Unterscheidung zweier Verbindungsstufen durch die den lateinischen Namen des Elements beigefügten Silben o und i; z. B. Ferro und Ferri, Chromo- und Chromiverbindungen.

III. Bezeichnung der Halogenverbindungen und Oxyde nach der Zahl der vorhandenen Halogen- und Sauerstoffatome, unter Benutzung der griechischen Zahlwörter; z. B. Phosphorpentachlorid, Schwefeldioxyd. Auf Verbindungen ist diese Bezeichnungsweise noch nicht angewendet worden.

Dieser thatsächlich vorliegende Zustand unserer anorganischen Nomenclatur scheint mir nun verschiedene Uebelstände hervorzurufen. Zunächst leuchtet der Nachtheil der regellosen Anwendung dreier Nomenclaturprincipe neben einander in seinen Folgen für die Klarheit und Uebersichtlichkeit unmittelbar ein. Ebenso möchte Jeder, der Anfänger in der Chemie unterrichtet hat, sich schon von dem didaktischen Nachtheil dieser Verhältnisse überzeugt haben. Die Unsicherheit, welche Formel einem Oxydul, Superchlorid, Suboxyd oder z. B. der Platiniverbindung zukommt, ist eine bekannte und so zu sagen berechtigte; denn der Name bietet keine sicheren Anhaltspunkte. Das Merken der Formel ist bei jedem einzelnen Elemente reine Gedächtnisssache; bei den häufig vorkommenden Elementen bleiben schliesslich alle Bezeichnungsweisen haften, aber im Gebiet der seteneren Elemente herrscht gewöhnlich grosse Unsicherheit über die den Verbindungsstufen zukommenden Formeln. Z. B. ist in der natürlichen Gruppe des Kupfers CuO Kupferoxyd, Ag_2O Silberoxyd und Au_2O_3 Goldoxyd; in der des Chroms Cr_2O_3 Chromoxyd, Mo_2O_3 Molybdänoxyd; WO_2 Wolframoxyd; UO_3 Uranoxyd. Jeder, der einen Ueberblick über die anorganische Chemie hat, vermag solche Beispiele in grosser Anzahl zusammenzustellen.

Da der Name nichts über die Zusammensetzung aussagt, so lässt sich aus demselben nicht, wie bei den organischen Stoffen, letztere unmittelbar ersehen. Denn so wenig die »Oxyde« sich in der Formel entsprechen, so wenig ist diess mit den »Oxydulen« und den »Superoxyden« der Fall.

Diesen Uebelständen abzuhelfen, müsste man nur eine der drei Bezeichnungsweisen consequent durchführen. I. eignet sich dazu nicht. Denn schon die Feststellung, welches Oxyd man als das »Oxyd«

schlechthin bezeichnen will, enthält ein völlig willkürliches Moment, und damit diese ganze Nomenclatur. Man nannte bisher so das am besten bekannte und beständigste[1]) Oxyd; dadurch erhält das »Oxyd« schlechthin, wie wir sahen, nicht einmal bei den Elementen einer Gruppe dieselbe Formel. Die Ausdrücke »Sub« und »Super« haben noch den speciellen Nachtheil, dass sie die Vorstellung erwecken, als seien diese Körper keine richtigen, vollgültigen Oxyde, sondern etwas ungewöhnliches und ausnahmsweises, was durchaus falsche Vorstellungen über ihre Natur zu erwecken geeignet ist.

Bezeichnungsweise II. genügt bei allen denjenigen Elementen nicht, welche mehr als zwei Verbindungsstufen bilden, und eignet sich daher nicht zur Durchführung.

Es bleibt somit die dritte der erwähnten schon üblichen Bezeichnungsweisen, welche ich in folgender Weise consequent durchzuführen vorschlage.

Man unterscheidet die Verbindungen durch griechische Zahlwörter, bezeichnet damit jedoch nicht die Anzahl der vorhandenen Halogen- resp. Sauerstoffatome, sondern die Verbindungsstufe selbst, resp. die Anzahl der in ihr erfüllten Valenzen des Hauptelementes.

Das Fundamentalgesetz der multiplen Proportionen[2]), als deren scharfer Ausdruck die Valenzerscheinungen zu betrachten sind, sobald man wechselnde Valenz annimmt, spricht sich in den verschiedenen Verbindungsstufen der einzelnen Elemente aus. Bezeichnet man nun alle Verbindungen einer Verbindungsstufe mit demselben griechischen Zahlwort, so ist diese Nomenclatur der einfachste Ausdruck für die mannigfachen Beziehungen jenes Gesetzes, und damit der Valenz-Unterschiede; andrerseits ist sie gänzlich unabhängig von jeder Valenztheorie, sowie von jeder Annahme über die Moleculargrösse fester Stoffe[3]).

---

[1]) Vergl. über die Unsicherheit einer solchen Normirung eines einzelnen Haupt-Oxyds auch von der Pfordten, Ann. Chem. Pharm. 237, 233—235.

[2]) W. Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie I, 8.

[3]) Dass in den durch einfache Uebergänge verknüpften Körpern einer Verbindungsstufe mit derselben Menge z. B. von Kupfer 1 Atom Chlor, dagegen nur ein halbes Atom Sauerstoff verbunden ist, und dass andrerseits noch eine Verbindungsstufe existirt, bei welcher von beiden Elementen die doppelte Menge mit dem Kupfer zusammentritt, sind einfache Thatsachen, keine Theorien. Niemals wird sich an ihnen durch eine etwaige Aenderung unserer theoretischen Anschauungen über die Valenz und ihr Wesen etwas verschieben. Das gleiche gilt von Theorien über die innere Constitution der anorganischen Körper.

Ueber die Moleculargrösse der festen Körper endlich wissen wir bekanntermaassen noch nichts Sicheres und nehmen demgemäss bei ihnen zunächst die

Praktisch würde sich die neue Nomenclatur in folgenden Regeln darstellen:

a) Verbindungen zweier Elemente miteinander.

1. Bei Verbindungen mit einwerthigen Elementen bezeichnet man die Anzahl der mit einem Atom des Hauptelements verbundenen Atome einwerthiger Elemente mit dem griechischen Zahlwort. Als Hauptelement ist hier, wie immer, dasjenige anzusehen, welches für die Eigenschaften der Verbindung und ihre Verschiedenheit von Analogen massgebend ist. Z. B. Silbermonochlorid, Eisendichlorid ($FeCl_2$), Eisentrichlorid ($FeCl_3$), Siliciumtetrachlorid, Phosphorpentachlorid, Wolframhexachlorid.

Die Ausdrücke sind vielfach schon ebenso im Gebrauch.

2. Bei Verbindungen mit zweiwerthigen Elementen bezeichnet man diejenige Anzahl der zweiwerthigen Atome mit dem griechischen Zahlwort, welche mit 2 Atomen eines Hauptelements verbunden sind. Hierin liegt der entscheidende Unterschied des neuen Princips von der bisherigen gelegentlichen Anwendung dieser Bezeichnungsweise; bei den Namen für Oxyde, Sulfide etc. verdoppelt sich das jetzt benutzte griechische Zahlwort. Z. B. P_2O_3 hiess bisher ein Trioxyd, aber auch SO_3, obwol einmal $1^1/_2$, das anderemal 3 Atome Sauerstoff auf 1 Atom Phosphor resp. Schwefel kommen. Jetzt ist P_2O_3 ein Trioxyd, aber SO_3 ein Hexaoxyd. Allgemein haben die Oxyde dieselben Zahlwörter, wie die entsprechenden Chloride, Bromide etc.; ganz analog natürlich auch Sulfide, Selenide etc.

Es ist ein Körper der Formel X_2O ein Monoxyd [1]), XO ein Di-

---

einfachste aus der Analyse sich ergebende Formel an. Auch hier präjudiciren wir durch die neue Nomenclatur etwaigen späteren Bestimmungen der wahren Moleculargrösse fester Körper in keiner Weise. Nie werden solche Bestimmungen etwas an dem Vorhandensein mehrerer Verbindungsstufen, und an der engen Zusammengehörigkeit der einer solchen angehörigen Verbindungen etwas ändern; ja vermuthlich wird eine Aenderung, z. B. Verdoppelung oder Verdreifachung der Moleculargrösse die Verbindungen einer Stufe gleichmässig treffen, ihre Moleculargrösse um das Gleiche erhöhen.

Jedenfalls werden stets alle Verbindungen z. B. des Eisenoxyduls einer-, des Eisenoxyds andererseits zwei gesonderte, in sich eng verknüpfte, Abtheilungen der Eisenverbindungen bilden; und eben diese Zusammengehörigkeit findet in der neuen Nomenclatur ihren schärfsten Ausdruck. Mag nun die wahre Formel der festen arsenigen Säure As_2O_3, As_4O_6 oder As_6O_9 sein, jedenfalls kann sie den Namen Arsentrioxyd behalten, da stets mit 2 Atomen Arsen 3 Atome Sauerstoff verbunden sind.

[1]) Sollten noch niedrigere Oxyde mit Sicherheit bekannt werden, etwa von der Formel X_4O, so könnte man sie Hemioxyde nennen; so z. B. P_4S Phosphorhemisulfid.

oxyd, X_2O_3 Trioxyd, XO_2 Tetroxyd, X_2O_5 Pentoxyd, XO_3 Hexaoxyd [1]), X_2O_7 Heptoxyd, XO_4 Oktoxyd.

Die Ausdrücke Chlorür, Oxydul, Sub- und Superoxyd u. s. w. fallen als unnöthig gänzlich fort.

3) Bei Verbindungen mit dreiwerthigen Elementen wählt man das Zahlwort, welches 3 Atomen des Hauptelementes entspricht. Dadurch ist zum ersten Male eine rationelle Nomenclatur der Stickstoffverbindungen ermöglicht. Z. B. ist das dem Titantrioxyd Ti_2O_3 entsprechende Trinitrid TiN; das dem Titantetroxyd TiO_2 entsprechende Tetranitrid Ti_3N_4.

b) Verbindungen mehrerer Elemente miteinander.

Bei den Sauerstoffsalzen behält man das dem Oxyd zukommende Zahlwort bei.

Die Möglichkeit, eine Nomenclatur der Oxyde in dieser Weise auch auf die Salze ausdehnen zu können, scheint mir der wichtigste Vortheil einer solchen consequenten Durchführung zu sein.

Im Allgemeinen sind nur die Mono-, Di- und Trioxyde salzbildend, selten auch noch die Tetroxyde. Wir erhalten demnach auch Mono-, Di- und Trisalze, selten Tetrasalze; die wichtigsten Repräsentanten dieser 4 Reihen finden sich am Schlusse in der Tabelle. Z. B. Eisen bildet eine Di- und eine Tri-salzreihe, Kupfer eine Mono- und eine Di-reihe etc. Alle Salze der bisher sogenannten Eisenoxydulstufe sind Disalze; also Eisendisulfat, Diacetat, Diphosphat etc., dazu gehört Eisendichlorid $FeCl_2$, Disulfid FeS, event. Dinitrid Fe_3N_2.

Hieraus erhellen von selbst die Vortheile, welche die Einführung dieser Nomenclatur für die Uebersichtlichkeit und Gruppirung der zahlreichen Verbindungen, sowie für den Unterricht haben würde; und auf diesen Punkt möchte ich das Hauptaugenmerk bei ihrer Beurtheilung lenken.

Auch jetzt schon schien es beim Unterricht nützlich, die jeweilige Valenz des Hauptelementes zu markiren, und man hat sich häufig mit

|||

Strichen geholfen; Fe bedeutete dreiwerthiges Eisen. Dies kann fortfallen; ebenso sind alle anderen Bezeichnungen, Oxydul- und Oxyd-, Ferro- und Ferrisalz u. s. w., unnöthig. Die vorgeschlagenen Namen lassen sofort auf die Zusammensetzung der Verbindung schliessen sowie auf die gemeinsamen Beziehungen zu den anderen Körpern derselben Verbindungsstufe. Gedächtnissache ist dabei nur, mit welcher Valenz die Elemente mit den Hauptelementen zusammentreten: dass die Halogene, Cyan etc. in Verbindungen einwerthig, die Sauerstoff-

[1]) Dem unschön klingenden abgekürzten »Hexoxyd« vorzuziehen.

gruppe zweiwerthig, die Stickstoffgruppe dreiwerthig eintritt. Diese Thatsachen müssen ohnediess auch für die Nomenclatur der organischen Verbindungen gelernt werden.

Ganz wesentlich übersichtlicher als bisher gestalten sich alle Umsetzungen, wenn man sie in Worten aussprechen will, besonders Oxydations- und Reductionsvorgänge. Z. B. hört man sofort, wenn Kalilauge aus einer Kupfermonochlorid- oder Monosulfatlösung Monoxydhydrat fällt, dass dabei keine Aenderung der Verbindungsstufe stattgefunden hat. Wenn dagegen Ammoniummonosulfid (kurz Schwefelammonium) aus Eisentrisulfat- oder Trichlorid-lösung Eisendisulfid fällt, während Natriummonohydrat (kurz Natronlauge) Trihydroxyd niederschlägt, so hört man, dass im ersteren Fall eine Reduction stattgefunden hat, im letzteren nicht.

Derartige Beispiele liessen sich wiederum in grosser Anzahl beibringen, worauf ich der gebotenen Kürze halber verzichte; es sei nur noch mit wenigen Worten auf einige specielle Fälle, die sich zunächst bei der Prüfung dieser Nomenclatur ergeben, hingewiesen.

Es liegt mir durchaus fern, auf die Abschaffung alt eingeführter Ausdrücke, wie Salzsäure, Schwefelwasserstoff, Alkalilauge u. s. w. hinwirken zu wollen. Dieselben können neben dieser Nomenclatur herlaufen, wie sie neben jeder gebraucht worden sind. Ueberhaupt zeigt sich der Nutzen einer consequenten Nomenclatur nicht an den alltäglichen Verbindungen. So kann ganz allgemein überall da, wo auf eine Markirung der Valenz, auf eine Unterscheidung von anderen Verbindungen, nichts ankommt, das griechische Zahlwort wegfallen. Kaliummonochlorid kann Kaliumchlorid, Siliciumtetrachlorid Chlorsilicium heissen, sobald man sie nicht in Parallelen zu andern Chloriden bringt.

Bei complicirten Oxyden kann man nicht einfach nach der Regel verfahren, wenn die mit zwei Atomen des Hauptelements verbundene Anzahl Atome Sauerstoff ein Bruchtheil ist; z. B. im $Fe_3O_4 : \frac{8}{3}$. Da diese Verbindung zwischen der Mono- und der Tri-reihe des Eisens liegt, so wäre sie Eisentrioxydmonoxyd zu nennen, abgekürzt Eisentrimonoxyd. Ebenso Pb_3O_4 Bleidimonoxyd. Verbindungen, in denen das Hauptelement mit zweierlei Atomen verbunden sind, tragen das Zahlwort ihrer Verbindungsstufe. Z. B. der Körper MoO_2Cl_2: Molybdänhexaoxychlorid, entsprechend $Mo O_3$ Molybdänhexaoxyd. Will man die Zusammensetzung scharf präciseiren, so kann man ihn auch Molybdäntetroxydichlorid nennen (tetra + di = hexa); $WOCl_4$, bisher Wolframoxysuperchlorid genannt, wäre dann Wolframdioxytetrachlorid. Ebenso $SOCl_2$ Schwefeldioxydichlorid, entsprechend SO_2 Schwefeltetroxyd; SO_2Cl_2 Schwefeltetroxydichlorid,

entsprechend SO_3 Schwefelhexaoxyd. Die abgekürzte Bezeichnung wäre Tetra- und Hexaoxychlorid.

Bei complicirten Salzen muss man natürlich stets die Namen der complicirten Säure beibehalten.

Die Körper $K_2S_2O_7$ [1]) und $K_2Cr_2O_7$ dürfen aber nicht Disulfat und Dichromat heissen, denn nach der Nomenclatur gebührt dieser Name den Sulfaten von KO (unbekannt) und CrO. Man könnte sie Pyrosulfat und Pyrochromat nennen.

Ich schlage aber vor, bei solchen Säuren, welche durch Wasseraustritt aus mehreren Molekülen der Orthosäure entstanden sind, die Anzahl dieser Moleküle mit einem griechischen Buchstaben zu bezeichnen.

Die Orthosäure wäre also die α-Säure, $S_2O_7H_2$ eine β-Schwefel-Säure, $B_4O_7H_2$ eine δ-Borsäure, $Mo_7O_{24}H_6$, die salzbildende Molybdänsäure eine η-Säure u. s. w. [2]).

Die beiden genannten Kaliumsalze hiessen demnach Kalium-β-Sulfat und β-Chromat; das gewöhnliche molybdänsaure Ammonium $Mo_7O_{24}(NH_4)_6$ Ammonium-η-molybdat (gesprochen eta-molybdat.)

Ebenso wäre die Pyrophosphorsäure β-Phosphorsäure; für die Salze der phosphorigen und unterphosphorigen Säure blieben die schon gebräuchlichen Ausdrücke Kaliumphosphit und -hypophosphit. Ebenso können die Namen für alle meta-Säuren bleiben.

Das obige Princip liesse sich dagegen passend auf die Thioschwefelsäuren anwenden, welche nicht mehr Dithion-, Trithionsäuren hiessen, um den Gleichklang von z. B. Kaliumdithionat und Magnesiumdisulfat zu vermeiden, sondern deren Salze z. B. Kalium-β-thionat, γ-thionat zu nennen wären.

Ob und in wie weit sich solche Weiterbildungen dieses Nomenclaturprincips überhaupt ergeben werden, kann ich den Fachgenossen überlassen, da der Zweck dieser Mittheilung einer seit fünf Jahren überdachten Idee lediglich der einer ersten Anregung ist. Nach einmal festgestellten Grundsätzen kann jede Ausbildung für specielle Fälle mit Leichtigkeit erfolgen.

Die hier vorgeschlagene Nomenclatur könnte auch international werden, da sie nicht, wie z. B. die Bezeichnungsweise Ferro und Ferri, an bestimmte Namen der Elemente geknüpft ist.

Zum Schlusse lasse ich noch eine tabellarische Uebersicht einiger wichtiger Verbindungen folgen:

---

[1]) $HKSO_4$ ist natürlich Kaliumhydro(mono)sulfat.

[2]) Die Buchstaben sind: 1 α, 2 β, 3 γ, 4 δ, 5 ε, 6 ζ, 7 η, 8 ϑ, 9 ι, 10 $\varkappa$.

Tabelle einiger wichtiger Verbindungen; in Klammern die jetzt geläufigen Namen.

Mono-Reihe.	Di-Reihe.	Tri-Reihe.	Tetra-Reihe.	Penta- und Hexa-Reihen.	Hepta- und Octo-Reihen.
H_2O Wasserstoffmonoxyd	H_2O_2 Wasserstoffdioxyd (Wasserstoffsuperoxyd)	—	—	—	—
Cl_2O Chlormonoxyd (Unterchlorigsäureanhydrid)	—	Cl_2O_3 Chlortrioxyd (schon angewendet)	ClO_2 [Cl_2O_4] Chlortetroxyd (schon angewendet)	J_2O_5 Jodpentoxyd (Jodsäureanhydrid)	—
—	—	S_2O_3 Schwefeltrioxyd (Schwefelsesquioxyd)	SO_2 Schwefeltetroxyd (Schwefeldioxyd)	SO_3 Schwefelhexaoxyd (Schwefeltrioxyd)	S_2O_7 Schwefelheptoxyd (schon angewendet)
N_2O Stickstoffmonoxyd (Stickstoffoxydul)	NO Stickstoffdioxyd (Stickstoffoxyd)	N_2O_3 Stickstofftrioxyd (schon angewendet)	NO_2 [N_2O_4] Stickstofftetroxyd (schon angewendet)	N_2O_5 Stickstoffpentoxyd (schon angewendet)	—
—	—	P_2O_3 Phosphortrioxyd (schon angewendet)	SiO_2 Siliciumtetroxyd (Siliciumdioxyd)	P_2O_5 Phosphorpentoxyd (schon angewendet)	—

Mono-Reihe.	Di-Reihe.	Tri-Reihe.	Tetra-Reihe.	Penta- und Hexa-Reihen.	Hepta- und Octo-Reihen.
Mono-Halogene, Monoxyde und Mono-Salze von:	Di-Halogene, Dioxyde und Di-Salze von:	Tri-Halogene, Trioxyde und Tri-Salze von:	Tetra-Halogene, Tetroxyde und Tetra-Salze von:	—	—
Alkalien (Oxydsalze)	Alkalische Erden (Oxydsalze)	Erden (Oxydsalze)	Zinn (Oxydsalze) (Stannisalze)	—	—
Silber (Oxydsalze)	Mg, Zn, Cd (Oxydsalze)	Antimon (Oxydsalze)	—	—	—
Kupfer (Oxydulsalze)	Kupfer (Oxydsalze)	Wismuth (Oxydsalze)	PbO_2 Bleitetroxyd (Bleidioxyd)	Bi_2O_5 Wismuthpentoxyd (Wismuthsäureanhydrid)	OsO_4 Osmiumoctoxyd (Osmiumtetroxyd)
Quecksilber (Oxydulsalze)	Quecksilber (Oxydsalze)	Thallium (Oxydsalze) (Thallisalze)	—	—	—
Gold (Oxydulsalze)	Co, Ni, Pb (Oxydsalze)	—	—	—	—
Thallium (Oxydulsalze) (Thallosalze)	Cr, Fe, Mn, Sn (Oxydulsalze) (Chromo, Ferro, Mangano, Stannosalze)	Cr, Fe, Mn (Oxydsalze) (Chromi, Ferri, Manganisalze)	MnO_2 Mangantetroxyd (Mangansuperoxyd)	Cr, Mo, W, U Hexaoxyde	MoS_4 Molybdänoctosulfid (Molybdäntetrasulfid)
—	—	Co, Ni Trioxyde (Superoxyde)	—	—	UO_4 Uranoctoxyd (Superoxyd)

Berlin, im December 1889.

600. Eug. Bamberger und Ludw. Strasser: »Ueber den Fichtelit«.

(II. Mittheilung) [1]).

[Aus dem chem. Laborat. der königl. Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 31. December.)

Der Eine von uns hat vor einiger Zeit [2]) mitgetheilt, dass alle Versuche, auf analytischem Wege Einblick in die Natur des in der Ueberschrift genannten Kohlenwasserstoffs zu gewinnen, fehlgeschlagen sind — ihm selbst nicht weniger wie allen früheren Bearbeitern des Gegenstandes [3]).

Am Ende dieser Mittheilung ist aber bereits eine Reaction des Fichtelits angedeutet worden, deren genauere Verfolgung der Verfasser in Aussicht stellte, weil er an die Möglichkeit dachte, dass darin der Schlüssel zum Verständniss der Natur des Fichtelits gefunden sei. Diese Erwartungen sind in der That nicht getäuscht worden. Indess wäre es gleichwohl schwerlich gelungen, dem Fichtelit seinen Platz in unserem Structursystem anzuweisen, wenn nicht inzwischen eine Arbeit von Liebermann und Spiegel erschienen wäre, welche sich in glücklichster Weise mit unseren analytischen Versuchen begegnete und mit einem Schlage Licht über dieselben verbreitete.

Die Geschichte des Fichtelits übergehe ich; dieselbe ist in der Dissertation des Einen von uns sorgfältig zusammengestellt.

Formel des Fichtelits.

Soviel Bearbeiter des Fichtelits, soviel Formeln! Um auf sicherem Boden zu stehen, war es daher vor allem nöthig, empirische Zusammensetzung und Moleculargrösse vollkommen zuverlässig festzustellen.

Die bisher mitgetheilten analytischen Zahlen sind — bis auf diejenigen von Mallet [4]), welche erheblich von allen übrigen abweichen — in folgender Tabelle vereinigt:

---

[1]) Nachstehend mitgetheilte Versuche waren bereits im Sommer 1888 abgeschlossen; sie wurden in der Julisitzung des letzten Jahres der hiesigen chemischen Gesellschaft vorgetragen.

[2]) Bamberger, diese Berichte XXII, 635.

[3]) Hell, diese Berichte XXII, 498.

[4]) Diese Berichte V, 817.

Gefunden C pCt.	Gefunden H pCt.	Berechnet C pCt.	Berechnet H pCt.	für	Analytiker
87.13	12.88	87.27	12.73	C_4H_7	Clark
86.9	13.2	86.53	13.47	$C_{15}H_{28}$	Hell
86.7	13.5	87.38	12.62	$C_{15}H_{26}$	Hell
87.0	13.2	86.96	13.04	$C_{30}H_{54}$	Hell
86.9	13.3	—	—	—	Hell
87.0	12.9	87.1	12.9	$C_{18}H_{32}$	Bamberger.

So viele, gut untereinander übereinstimmende Zahlen durch erneute Analysen zu vermehren, schien zwecklos. Die Entscheidung konnte nur von einer Molecalargewichtsbestimmung und von Abbauproducten erwartet werden.

Um über die Grösse des Moleküls zunächst wenigstens eine annähernde Vorstellung zu gewinnen, war vor allem die Kenntniss des Siedepunkts nothwendig. Da derselbe bisher nicht bestimmt worden ist, so unterzogen wir uns dieser Aufgabe unter Anwendung eines Zincke'schen Thermometers und beobachteten:

355.2°	bei 719 mm	Quecksilberfaden im Dampf.
235.6°	» 43 »	
233.6°	» 42 »	

Diese Zahlen schliessen die Möglichkeit (an welche Hell dachte), dass in dem Fichtelit ein Tetra- resp. Dihydrosesquiterpen vorliegt, wie es die Molecularzahlen $C_{15}H_{28}$ und $C_{15}H_{26}$ repräsentiren, ein für alle Mal aus, denn der Siedepunkt der Sesquiterpene bewegt sich um etwa 250° und der eines Hydrürs sollte noch niedriger sein.

Um auch die Berechtigung der ebenfalls von Hell in Erwägung gezogenen Formel $C_{30}H_{54}$ zu prüfen, war die sorgfältige Bestimmung der Gasdichte nöthig. Zwar ist dieselbe bereits früher ermittelt worden

von Hell	zu 7.37 — 7.77	bei 440°,
» Bamberger	» 7.6 — —	

allein die Beobachtung, dass der Fichtelit nach Beendigung der Dichtebestimmung sich nicht mehr völlig farblos auflöste, ferner der unscharfe Endpunkt der Dampfentwicklung veranlassten uns, die Operation in gänzlich sauerstofffreiem (über glühendes Kupfer geleitetem) und mit Phosphorpentoxyd getrocknetem Stickstoff zu wiederholen. In der That fanden wir wesentlich höhere Zahlen. Die Bestimmung verlief unter diesen Umständen völlig normal.

I. 0.1000 g verdrängten 10.3 ccm Stickstoff von 20.5° bei 718 mm.
II. 0.1238 g verdrängten 12.5 ccm Stickstoff von 17° bei 718 mm.

Dichte:

Gefunden I.	Gefunden II.	Ber. für $C_{18}H_{32}$
8.66	8.72	8.58

Diese Zahlen wurden noch durch die sogleich mitzutheilenden des Dehydrofichtelits bestätigt. Sie stimmen mit der Molecularformel $C_{18}H_{32}$ gut überein.

Bedenkt man nun, dass dieses die Formel eines vierzehnfach hydrirten Retens ist und dass beide Kohlenwasserstoffe, Fichtelit und Reten, nebeneinander im Torf vorkommen, ferner dass beide höchst wahrscheinlich fossile Umwandlungsproducte früheren Baumharzes sind [1]), so liegt der Gedanke einer constitutionellen Zusammengehörigkeit beider Substanzen ausserordentlich nahe. Dieser Gedanke drängte sich dem Einen von uns in der That sofort auf, als er das Vorkommen der Mineralien im Torf vor Jahren zum ersten Mal beobachtete — allein er wies denselben mit Entschiedenheit zurück, weil ihm die paraffinartigen Eigenschaften des Fichtelits mit einer solchen Annahme im Widerspruch zu stehen schienen [2]).

Inzwischen aber ist aus Untersuchungen Liebermann's und seiner Mitarbeiter hervorgegangen, dass hochmoleculare Kohlenwasserstoffe durch erschöpfende Hydrirung den Charakter von Fettkörpern annehmen, so dass die ursprünglich vermutheten Beziehungen zwischen Reten und Fichtelit jetzt im chemischen Verhalten des letzteren unzweifelhafte Bestätigung erhalten. Wollte man auf Grund der Liebermann'schen Arbeiten die Eigenschaften eines vollkommen hydrirten Retens im Voraus bestimmen, sie könnten in der That nicht anders sein, als sie beim Fichtelit in Wirklichkeit beobachtet worden sind.

Neben anderen Kohlenwasserstoffen haben Liebermann und Spiegel auch Reten mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei hohen Temperaturen behandelt, haben aber gerade in diesem Falle kein Perhydroderivat (14 fach hydrirtes), sondern nur ein Dodekahydrür erhalten. Sonst wäre die hier erörterte Identitätsfrage bereits durch die genannten Forscher entschieden worden.

Diese Entscheidung schien gleichwohl leicht zu treffen, da der Eine von uns dem Fichtelit durch Behandeln mit Jod zwei Atome Wasserstoff entzogen hatte, es also bloss eines Vergleichs zwischen diesem »Dehydrofichtelit« und dem Retendodekahydrür von Liebermann und Spiegel bedurfte, um über die Natur des Minerals Gewissheit zu erlangen.

---

[1]) Bamberger: Artikel Reten im neuen Handwörterbuch der Chemie; auch diese Berichte XX, 236.

[2]) Damals. Jetzt weiss man bestimmt, dass ringförmige Systeme durch hinreichende Zufuhr von Wasserstoff aliphatische Functionen auch bei Erhaltung der Ringform annehmen. Ich selbst habe diese Thatsache in einer kürzlich an die Redaction von Liebig's Annalen abgesandten Abhandlung experimentell und theoretisch erörtert.

Dehydrofichtelit, $C_{18}H_{30}$.

Zunächst angestellte Versuche, dem Fichtelit durch Erhitzen mit Schwefel die additionellen Wasserstoffatome zu entziehen, blieben ohne Erfolg. Als man gleiche Mengen beider Substanzen auf dem Asbestteller kochte, entwichen Ströme von Schwefelwasserstoff; nach zehn Stunden — als die Entwicklung nur noch schwach war — gewährte der Gefässinhalt den unerquicklichen Inhalt einer schwarzen, theerartigen Masse, welcher durch Dampfdestillation nur äusserst geringe Mengen eines weingelben, zähflüssigen Oeles entzogen werden konnten. Die Löslichkeitsverhältnisse desselben sind ungefähr die des Fichtelits. Zu wenig, um eine Trennung in die Bestandtheile auch nur versuchsweise auszuführen, wurde es direct der Oxydation mit Chromsäure und Eisessig unterworfen und lieferte dabei neben sehr viel unverändertem Ausgangsmaterial eine Spur rubinrother Nädelchen, welche zwar die Witt'sche und Bamberger'sche Reaction der Orthodiketone zeigten, gleichwohl eine sichere Identificirung mit Retenchinon nicht zuliessen.

Die nämlichen Resultate wurden erhalten, als man die Temperatur im Oelbad auf 240° erhielt.

Auch die Destillation mit Bleioxyd führte nicht zum Ziel; erhält man dasselbe bei eben beginnender Rothgluth, so greift es den Fichtelit nicht an; erhitzt man wesentlich höher, so verwandelt es ihn in ein Gemenge unentwirrbarer Oele.

Da die Methode der Zinkstaubdestillation sich bei Hofmann's Versuchen zur Wasserstoffentziehung beim Coniin bewährt hatte, wandten wir sie auch beim Fichtelit an. Während sich brenzlich riechende, mit leuchtender Flamme brennende Dämpfe entwickelten, destillirten kleine Mengen eines naphtalinartig riechenden Oeles, welches sich im Grossen und Ganzen wie das durch Erhitzen mit Schwefel gewonnene verhielt und wie dieses, einige rothe Nädelchen bei der Oxydation lieferte, die ihren Reactionen nach unzweifelhaft als Orthodiketon erkannt wurden.

Auch die Wirkung der concentrirten Schwefelsäure, welche ja in die Chemie des Piperidins zum ersten Male Licht gebracht hatte, wurde nicht ununtersucht gelassen. 25 g derselben wurden mit 5 g Fichtelit im Oelbad auf 160—170°, zum Schluss auf 190—200° erhitzt. Nachdem die Entwicklung der schwefligen Säure nachgelassen hatte, stellte das Reactionsproduct eine schwarze, spröde, verkohlte Masse dar, aus welcher mittelst kohlensaurem Baryum vergeblich auch nur Spuren einer Sulfosäure herauszubringen versucht wurden. Der Fichtelit widersteht der Schwefelsäure auch bei 180° so lange, dass grosse Mengen desselben in prächtigen Nadeln in den Luftkühler sublimirten.

Ausserordentlich glatt verläuft dagegen die Einwirkung von Jod, wenn dasselbe in richtig bemessener Quantität zur Anwendung gelangt. Auf 27 g des letzteren werden 25 g Fichtelit genommen. Bei 120° beginnt die Entwicklung von Jodwasserstoff, welche bei 150° äusserst lebhaft wird. Man erhält die Schmelze auf dieser Temperatur bis zum Nachlassen der Gasentwicklung und vervollständigt die Reaction noch durch kurzes Erhitzen auf 200°. Der Kolbeninhalt, ein dunkles, grün fluorescirendes Oel, wird mit Natronlauge durchgeschüttelt und mit Aether extrahirt, welcher das Dehydrirungsproduct mit dunkelrother Farbe und intensiver, gelbgrüner Fluorescenz aufnimmt. Nach dem Trocknen mit Chlorcalcium wurde es unter einem Druck von 38 mm destillirt. Die gesammte Menge — 24 g — gingen bei 224—225° über. Bei Atmosphärendruck — 714 mm — liegt der Sdp. bei 344—348° (Quecksilberfaden im Dampf).

Dehydrofichtelit ist ein wasserhelles, farbloses, zähflüssiges Oel ohne Geruch, welches eine prächtige, hellblaue Fluorescenz besitzt. Unter gewöhnlichem Druck in Luft destillirt, zersetzt es sich — wenn auch nur *minimal*; dafür spricht wenigstens die eintretende — allerdings sehr unbedeutende — Gelbfärbung und der Siedeintervall von vier Graden, welchen die (im Vacuum innerhalb eines Grades überdestillirende) Substanz zeigt.

In kaltem Eisessig und Alkohol ist der Kohlenwasserstoff ziemlich schwer löslich, leicht dagegen in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

	Gefunden				Berechnet für $C_{18}H_{30}$
	I.	II.	III.	IV.	
C	87.41	87.89	87.8	—	87.80 pCt.
H	12.75	12.84	12.3	12.45	12.19 »

Die Gasdichtebestimmungen, in Luft bei der Temperatur des siedenden Schwefels ausgeführt, gaben auch hier zu niedrige Zahlen.

I. 0.1024 g verdrängten 18 ccm Luft bei 20° und 714 mm.
II. 0.0854 g verdrängten 10.5 ccm Luft bei 17° und 717.5 mm.
III. 0.1113 g verdrängten 13.2 ccm Luft bei 20° und 716 mm.
IV. 0.0796 g verdrängten 8.5 ccm Luft bei 15° und 715 mm.

Daraus berechnen sich die Dichten:

I.	II.	III.	IV.
6.15	7.12	7.47	8.16

Wieder zeigte sich an dem unscharfen Endpunkt der Dampfbildung und der Gelbfärbung der ätherischen Lösung geringe Zersetzung an. Wir wiederholten daher den Versuch unter Anwendung reinen Stickstoffs. Unter diesen Umständen ist die Vergasung normal.

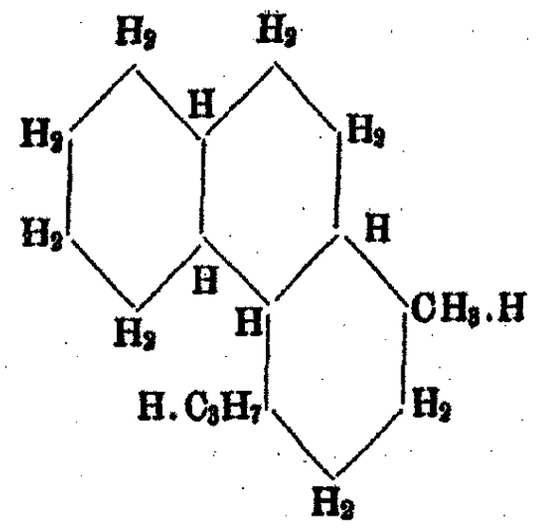
I. 0.1028 g verdrängten 10.5 ccm Stickstoff bei 17° und 715 mm.
II. 0.1776 g verdrängten 11.7 ccm Stickstoff bei 17° und 713 mm.

Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{30}$
I.	II.	
8.59	8.85	8.51.

Dehydrofichtelit besitzt also procentische Zusammensetzung und Moleculargrösse des Retendodekahydrürs. Dass es auch die Eigenschaften dieses Körpers hat, beweist ein Vergleich mit den Angaben, welche Liebermann und Spiegel über Retendodekahydrür gemacht haben. Sie treffen sämmtlich auch für den Fichtelit zu. Die scheinbare Differenz im Siedepunkt, welchen die genannten Forscher 10° niedriger fanden als wir, verschwindet, wenn man berücksichtigt, dass diese mit herausragendem Quecksilberfaden (»uncorr.«), wir mit Zincke'schem Thermometer (F. i. D.) arbeiteten.

Das einzige Bedenken erregt die Thatsache, dass wir aus dem Dehydrofichtelit zwar einen Kohlenwasserstoff erhielten, welcher oxydirt ein Orthodiketon lieferte, dass wir aber weder Reten noch Retenchinon mit Sicherheit als solches identificiren konnten. Indess geben Liebermann und Spiegel an, dass Retendodekahydrür — über Zinkstaub destillirt — »in mangelhafter Ausbeute« Reten erzeugt. Möglich, dass uns der sichere Nachweis desselben bei Verarbeitung grösserer Substanzmengen geglückt wäre.

Obwohl wir der Ansicht sind, dass der Fichtelit durch die mitgetheilten Versuche fast mit Sicherheit als Perhydroreten



erkannt ist, haben wir dennoch den weiteren Abbau des Dehydrofichtelits bis zum Reten auszuführen versucht, da die Eigenschaften derartig indifferenter Kohlenwasserstoffe zu wenig prägnant sind, um die alleinige Grundlage eines wichtigen Identitätsbeweises zu bilden.

Leider hatten unsere Bemühungen nicht den gewünschten Erfolg. Dehydrofichtelit widerstand allen Versuchen zur schrittweisen Niederlegung seines Moleküls ebenso hartnäckig wie Fichtelit.

Zwar gelang eine weitere Abspaltung zweier Wasserstoffatome nach derselben Methode, welche für das erste Paar benutzt war. Der von uns erhaltene Dotetrahydrofichtelit ist dem Dedihydroproduct im Aussehen und Verhalten äusserst ähnlich, nur siedet es um weniges niedriger, nämlich unter einem Druck von 38 mm bei 230°. Als man aber die Methode der stufenweisen Wasserabspaltung fortsetzte, verharzte die Substanz mit jeder weiteren Operation mehr, so dass zum Schluss nur eine schwarze, asphaltähnliche Masse hinterblieb, aus welcher Aether sehr geringe Mengen eines zähen, braungrün fluorescirenden, auch nach Monaten nicht erstarrenden Oeles anzog.

Ebenso erfolglos waren unsere Bemühungen, dem Fichtelit auf ein Mal durch Anwendung der berechneten Menge Jod (36 g auf 5 g Fichtelit) sämmtliche 14 additionellen Wasserstoffatome zu entziehen.

Auch die üblichen Oxydationsmittel — Salpetersäure, Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat, Chromsäure — versagten den Dienst.

Die Zinkstaubdestillation führte zu ähnlichen Producten wie beim Fichtelit.

Als garnichts helfen wollte, suspendirten wir Platinschwamm in kochendem Dehydrofichtelit und leiteten einen Sauerstoffstrom durch die Flüssigkeit. Unter reichlicher Entwicklung brennbarer Gase verwandelte sich dieselbe in ein braunes, zähes, nach rohem Holzessig riechendes Liquidum. Durch abgestufte Destillation liess sich daraus ein bei etwa 330° übergehendes, schwerflüssiges, nahezu geruchloses Oel isoliren, welches sich leicht in Eisessig löste und durch Chromsäure zu einem in rothen Nädelchen krystallisirenden Orthodiketon oxydirt wurde, dessen Identität mit Retenchinon bei der winzigen Menge jedoch nicht nachzuweisen war.

Die einzige Methode, welche uns Aussicht auf definirbare Abbauproducte gewährte, ist die Behandlung des Dehydrofichtelits in der Kälte mit Brom. Nach wochenlangem Stehen hatten sich prachtvoll glasglänzende, flache Prismen abgeschieden, welche Brom in additioneller Form zu enthalten scheinen. Wenn das Material ausreichen sollte, so werden wir versuchen, auf diesem Wege weiter zu gelangen.

Die einfachste und eleganteste Bestätigung unseres analytischen Befundes wäre natürlich die Synthese des Fichtelits aus Reten. Wir hoffen, dass dieselbe von Seiten der Herren Liebermann und Spiegel erbracht werden wird, welche sich die Behandlung des Retens mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor vorbehalten haben [1]).

Die chemischen Beziehungen zwischen Fichtelit und Reten werfen ein neues Licht auf die gemeinsame Provenienz beider Mineralien. Man trifft sie in den vertorften Wurzelstöcken der Hochmoore an

[1]) Diese Berichte XXII, 780.

denselben Stellen, an welchen sich im lebenden Baum die Harzgänge befinden, und es ist gewiss nicht überraschend, dass man die im Harz vorhandene Cymolgruppe in seinen Fossilisationsproducten, dem Reten und Fichtelit, wiederfindet.

In welcher Weise die Entstehung beider Substanzen zu deuten ist, ob dieses aus jenem oder jenes aus diesem hervorgeht, oder ob beide einer gemeinsamen Quelle entstammen, entzieht sich vorläufig unserer Beurtheilung.

Wir halten es für bemerkenswerth, dass auch im Petroleum die aromatischen Kohlenwasserstoffe von ihren Perhydrüren — den »Naphtenen« Markownikoff's — begleitet werden [1]).

Die bisher bekannt gewordenen Bildungsweisen des Retens deuten darauf hin, dass es seine Entstehung stets der Anwesenheit von Baumharz verdankt. Es ist auch zuerst — von Knauss [2]) — in einem Theeröl gefunden worden, welches aus »sehr harzreichem« Holz bereitet wurde. Auch die neuerdings patentirte Darstellung des Retens aus Harzöl [3]) — den über 360° destillirenden Fractionen des Colophoniums — lässt es als Zersetzungsproduct von Baumharz erscheinen.

Man möchte glauben, dass hydrirte Retene einen normalen Bestandtheil des letzteren bilden.

---

[1]) Beilstein und Kurbatow, diese Berichte XIII, 1818, 2028; Markownikoff und Oglobin ℋ 15, 237, 307; Lachowisz, Ann. Chem. Pharm. 220, 188; Krämer und Böttcher, »Ueber die deutschen Rohpetrole, deren Untersuchung und Verarbeitung«, Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleisses, S. 7.

[2]) Fehling J. B, 1858, 439; Ann. Chem. Pharm. 106, 388.

[3]) Durch Destillation mit Schwefel, D. R.-P. 43802, 17. September 1887, Kl. 12. — Diese Berichte XXI, 553.

601. L. Spiegel: Zur Frage nach der Constitution des Fichtelits.

(Eingegangen am 19. December.)

Ueber den Fichtelit erschienen, nachdem lange Zeit sich niemand damit beschäftigt hatte, zu Anfang dieses Jahres kurz nacheinander zwei Abhandlungen von Hell[1]) und von Bamberger[2]). Beiden gemeinsam ist die Resignation, die Constitution dieses merkwürdigen Kohlenwasserstoffs aufklären zu können, da er sich allen Reagentien gegenüber von der grössten Standhaftigkeit gezeigt hatte. Gerade dieses Verhalten lenkte meine Aufmerksamkeit auf den Gegenstand, insofern ich zur selben Zeit bei meinen Arbeiten mit Hrn. Prof. Liebermann eine ganze Reihe derartig inactiver Körper in den Perhydrüren aromatischer Kohlenwasserstoffe kennen gelernt hatte. Auch lag von Anfang an ein Hinweis auf gewisse Beziehungen zwischen Fichtelit und einem solchen Kohlenwasserstoff, nämlich dem Reten, vor, da er mit diesem gemeinsam in der Natur vorkommt.

Dem Perhydrür des Retens würde die Formel $C_{18}H_{32}$ zukommen und dem entsprechend die procentische Zusammensetzung:

	C	H	
	87.1	12.9	pCt.

Bei der Analyse des Fichtelits fanden:

Clark	87.13	12.88	»
Hell	86.9	13.2	»
Bamberger	87	12.9	»

Diese Zahlen würden also die Annahme, dass hier das Perhydrür des Retens vorliege, aufs Beste unterstützen. Die Dampfdichte wurde von Hell wie von Bamberger zu 7.5 resp. 7.6 gefunden, während sie theoretisch 8.6 betragen müsste; doch geben beide Forscher die Möglichkeit einer theilweisen Dissociation bei der hohen Temperatur (Dampf siedenden Schwefels) zu.

Leider hatten Hr. Prof. Liebermann und ich bei unseren damaligen Versuchen[3]), welche zur Zeit abgebrochen werden mussten, das Perhydrür des Retens nicht erhalten können; dagegen waren wir zu einem Hydrür $C_{18}H_{30}$ gelangt, welches sich also von dem zu erwartenden Perhydrür durch den Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen unterscheidet und die procentische Zusammensetzung

87.8 pCt. Kohlenstoff und 12.2 pCt. Wasserstoff

---

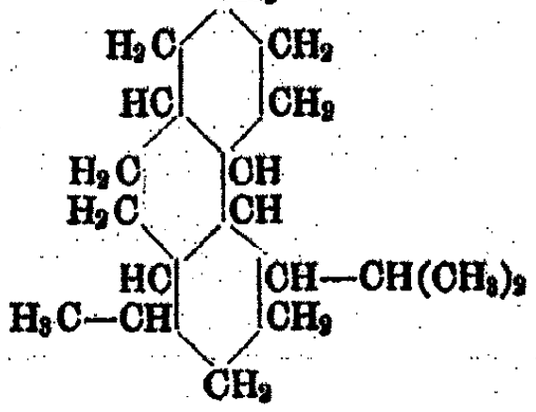
[1]) Diese Berichte XXII, 498.
[2]) Diese Berichte XXII, 635.
[3]) Diese Berichte XXII, 779.

besitzt. Diese Zusammensetzung stimmt überein mit der eines von Bamberger durch Einwirkung von Jod auf Fichtelit erhaltenen Dehydrofichtelits, dessen Analyse

87.8 pCt. Kohlenstoff und 12.8 pCt. Wasserstoff

ergab. Soweit sich nach Bamberger's Angaben urtheilen lässt, stimmen die beiden Körper auch in den äusseren Eigenschaften überein.

Um nun meine, aus diesen Gründen gefolgerte Annahme, dass Fichtelit Retenperhydrür sei, also die Constitutionsformel:



erhalten müsse, völlig zu beweisen, standen zwei Wege offen: Erstlich auf Grund einer genauen Vergleichung die Identität von Retendodekahydrür und Dehydrofichtelit festzustellen; zweitens das Retenperhydrür trotz der entgegenstehenden Schwierigkeiten aus Reten herzustellen und als identisch mit Fichtelit darzuthun. Hr. Dr. Bamberger hat den ersten Weg beschritten und ist dabei, wie ich aus einer gütigen Privatmittheilung ersehe, zu dem erwünschten Resultat gelangt, während ich mir den synthetischen Weg vorbehielt, um auf diese Weise die seiner Zeit auf Anregung und mit Beihülfe von Hrn. Prof. Liebermann begonnene Arbeit fortzusetzen. Meine Untersuchungen erlitten durch äussere Verhältnisse einen unerwünschten Aufschub, und komme ich erst jetzt dazu, dieselben in grösserem Maassstabe aufzunehmen. Um indessen hierin nicht von anderer Seite gestört zu werden und zugleich um die von Hrn. Dr. Bamberger zu erwartenden Angaben zu ergänzen, will ich mit der Mittheilung nicht länger zögern, dass ich bereits vor längerer Zeit bei einem Reductionsversuch aus dem in reichlicher Menge erhaltenen Dodekahydrür durch Ausfrieren und Absaugen eine geringe Menge eines in glasglänzenden Krystallen sich ausscheidenden, gegen 48° schmelzenden Reductionsproductes erhielt. Dasselbe Product scheint zu entstehen, wenn Dodekahydrür von neuem mit passenden Mengen Jodwasserstoffsäure und Phosphor erhitzt wird, und ich werde meine Versuche zunächst in dieser Richtung fortsetzen.

Ich hoffe in Bälde von diesem Körper so viel in Händen zu haben, dass ich ihn durch die Analyse als das gesuchte Perhydrür erweisen

und ferner, dass ich seine Identität mit Fichtelit feststellen kann. An der Richtigkeit meiner Annahme zweifele ich schon heute nicht mehr, zumal da Hrn. Dr. Bamberger, seiner brieflichen Mittheilung zufolge, der Identitätsnachweis für Retendodekahydrür und Dehydrofichtelit gelungen ist.

Berichtigungen:

Jahrg. XXII, No. 16, S. 3109, Z. 2 v. u. lies: »Benziloxime« statt »Benzilmonoxime«.

» » » 16, » 3114, » 10 v. o. lies: »Ausschluss« statt »Abschluss«.

» » » 16, » 3114, » 18 v. o. lies: »bisher« statt »beiden«.

General-Versammlung vom 20. December 1889.

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

Der Vorsitzende bedauert, die zahlreich erschienenen Mitglieder benachrichtigen zu müssen, dass der Präsident, Hr. Wislicenus, welcher in der heutigen Versammlung erscheinen wollte, um das ihm übertragene Ehrenamt in die Hände der Gesellschaft zurückzugeben, im letzten Augenblick durch ein unabweisliches Amtsgeschäft verhindert worden ist, seinen Vorsatz auszuführen. Hr. Wislicenus habe ihn überdies beauftragt, der Gesellschaft für das ihm während seiner Amtsführung geschenkte wohlwollende Vertrauen seinen besten Dank auszusprechen.

Der Vorsitzende theilt alsdann die von den Herren Secretären zusammengestellten statistischen Notizen über den Stand der Gesellschaft mit:

	17. Dec. 1886	16. Dec. 1887	19. Dec. 1888	20. Dec. 1889
Ehrenmitglieder	14	13	14	13
Ordentliche Mitglieder	2910	3250	3049	2951
Ausserordentliche Mitglieder . .	443	351	295	309
	3367	3614	3358	3273

Der Vorsitzende beklagt, der Versammlung den Tod einer erheblichen Anzahl von Mitgliedern anzeigen zu müssen. Nach den Nachrichten, welche bei dem Secretariate eingelaufen seien, umfasse die diesjährige Todtenliste folgende Namen, unter ihnen leider auch den eines berühmten Ehrenmitgliedes:

1. Ehrenmitglieder:

De La Rue, Dr. Warren, F. R. S., London.

2. Ordentliche Mitglieder:

Geuther, Professor Dr. Anton, Jena.
Hammerschlag, Dr. W., Frankfurt a. M.
Heiden, Professor Dr. E., Pommritz.
Heine, Carl, Berlin.
Heyl, G. F., Commerzienrath, Charlottenburg.
Juvalta, Dr. N., Basel.
Jacobsen, Professor Dr. O., Rostock i. M.
Leuckart, Dr. Rudolf, Göttingen.
Lohse, Dr. Ed., Berlin.
Luck, Dr. E., Aschaffenburg.
Müller, Dr. Albrecht, Hertelsaue b. Buchthal.
Muencke, Dr. R., Berlin.
Schniewind, Richard A., Berlin.
Vogel, Professor Dr. A., München.
Weber, Dr. A., Canton-Chemiker, Zürich.
Zorn, Dr. W., Heidelberg.

3. Ausserordentliche Mitglieder:

Schilder, Dr. Karl, Wien.

Die Anwesenden erheben sich, um das Andenken der Dahingeschiedenen zu ehren.

Der Vorsitzende geht nun zur Statistik der wissenschaftlichen Thätigkeit über, indem er zunächst eine die vier letzten Jahrgänge umfassende Zusammenstellung vorlegt:

Jahrgang	1886	1887	1888	1889
Originalmittheilungen . . .	696	708	658	601
Referate	**1886**	**1887**	**1888**	**1889**
Allgemeine, physikalische und anorganische Chemie	395	457	444	392
Organische Chemie	444	476	504	540
Physiologische Chemie	289	260	245	164
Analytische Chemie	209	202	238	239
Summa	1337	1395	1431	1335
	1886	1887	1888	1889
Seitenzahl der Jahrgänge . .	3347[1])	3443[1])	3588[1])	3387[1]).

[1]) In diesen Zahlen ist die Seitenzahl des Referatentheils der »Berichte«, mit welchen auch Nekrologe und Jahresregister abgedruckt werden, nicht inbegriffen.

Die Wirksamkeit der Publications-Commission erhelle aus folgenden Notizen:

An die Publications-Commission sind in dem Zeitraum vom 19. December 1888 bis zum 20. December 1889 59 Abhandlungen gesendet worden.

Hiervon wurden 24 als nicht geeignet zur Aufnahme in die Berichte erkannt.

18 Abhandlungen wurden zur Kürzung resp. Veränderung den Autoren wieder zugestellt; 12 Autoren führten die Veränderung aus und es erfolgte darauf die Aufnahme der Abhandlungen in die »Berichte«.

Bezüglich des Liebig-Denkmals theilt der Vorsitzende mit, dass die Executiv-Commission durch den Tod des Herrn Bürgermeisters von München Dr. von Erhardt im Laufe des Jahres einen schmerzlichen Verlust erlitten habe. An seine Stelle sei Hr. Prof. Moritz Carriere in München gewählt worden.

Wie aus einem bereits mitgetheilten Briefe (diese Berichte XXII, 2891) des Hrn. Prof. Schaper hervorgeht, steht der Aufstellung des Denkmals im nächsten Jahre kein Hinderniss mehr im Wege. Eine Schwierigkeit muss indessen noch beseitigt werden. Wie der Versammlung erinnerlich, hat sich der Künstler noch immer nicht mit dem Giessener Local-Comité über die Platzfrage geeinigt. Während das Local-Comité in Giessen an dem von ihm gewählten Platze, vor dem neuen Universitätsgebäude in der Ludwigstrasse, festhält, bemüht sich Hr. Schaper, die Wahl einer seiner Ansicht nach geeigneteren Stelle in den neuen die Stadt umgebenden Anlagen herbeizuführen.

Die Executiv-Commission ist stets der Ansicht gewesen, dass die Wahl eines Platzes für die Aufstellung des Denkmals dem Local-Comité in Giessen vorbehalten bleiben müsse, allein sie hat es gleichwohl für ihre Pflicht erachtet, die von Prof. Schaper kundgegebenen Wünsche bei dem Local-Comité nochmals auf das Dringendste zu befürworten.

Eine Entscheidung ist bisher nicht erfolgt; jedenfalls ist anzunehmen, dass man die Platzfrage in Giessen nochmals reiflich erwägen werde.

Was den Denkmalfond anlangt, so ist derselbe natürlich im Laufe des Jahres durch die vertragsmässige Zahlung von je 20 000 ℳ nach Vollendung der Statue sowohl als nach Fertigstellung der beiden allegorischen Figuren erheblich geschwunden.

Nach einer Mittheilung des Hrn. Alexander von dem Bankhause Robert Warschauer & Co. in Berlin befindet sich am heutigen Tage in den Händen des genannten Bankhauses noch die Summe von

25 308 ℳ 58 Pf., während der von Hrn. Buchhändler Ricker in Giessen verwaltete Fond auf 9 250 ℳ angewachsen ist. In der Denkmalkasse sind daher im Augenblick noch 25 308 ℳ 58 Pf. + 9 250 ℳ = 34 558 ℳ 58 Pf. vorhanden.

Auch das Wöhler-Denkmal, fährt der Vorsitzende fort, geht rasch der Vollendung entgegen. Im Laufe des verflossenen Sommers benachrichtigte Hr. Bildhauer Harzer den Vorstand der chemischen Gesellschaft, dass das Thonmodell der Statue vollendet sei, und es fand daher am 11. Juli in dem Atelier des Künstlers eine Versammlung von Mitgliedern der Jury sowie des Vorstandes der chemischen Gesellschaft statt, an der sich die Herren Geh.-Rath E. Curtius, Geh.-Rath A. Wagner, Prof. F. Schaper und Prof. Alb. Wolff, sowie Prof. C. Liebermann, Prof. Tiemann und Prof. Hofmann betheiligten. Nach eingehender Besichtigung, welche noch einige Bemerkungen von fachmännischer Seite hervorrief, wurde das Thonmodell angenommen, sodass der Bildhauer nunmehr zum Gusse des Denkmals schreiten konnte. Der Bronceguss wird in der Gladenbeck'schen Giesserei, Berlin, ausgeführt und im Frühjahr 1890 vollendet sein, die Aufstellung mithin im Laufe des nächsten Sommers erfolgen können. In einer am 9. October d. J. gehaltenen Sitzung des Göttinger Local-Comités hat man nach gefälliger Benachrichtigung des Bürgermeisters von Göttingen Hrn. Geh.-Rath Merkel endgültigen Beschluss gefasst, die Wöhler-Statue auf dem Platze vor dem Auditorium vor dem Weender Thore aufzustellen. Gleichzeitig hat man sich für den 31. Juli, den Geburtstag Wöhler's, als geeigneten Tag für die Enthüllung des Denkmals entschieden.

Ueber den in der Denkmalkasse vorhandenen Fond ist folgendes zu berichten. Im Dezember vorigen Jahres waren für das Wöhler-Denkmal 18 797 ℳ 11 Pf.[1]) zur Verfügung, von denen sich 10 452 ℳ 67 Pf. in den Händen des Schatzmeisters der Gesellschaft, Hrn. Dr. J. F. Holtz, befanden, während der Schatzmeister des Göttinger Comités, der Quästor und Universitäts-Secretär, Hr. Dr. Pauer, die Summe von 8344 ℳ 44 Pf. verwaltete. Nach Mittheilung der genannten Herren hat sich die in Berlin vorhandene Summe um 320 ℳ, die in Göttingen befindliche um 270 ℳ 81 Pf. vermehrt. Da nun vertragsmässig nach Annahme des Thonmodells an Hrn. Harzer die weitere Summe von 4000 ℳ gezahlt worden ist, so steht gegenwärtig bei dem Hrn. Schatzmeister der chemischen Gesellschaft die Summe von 10 772 ℳ 67 Pf. + 320 ℳ — 4000 ℳ = 6772 ℳ 67 Pf., bei dem Hrn. Schatzmeister des Göttinger Comités die Summe von 8344 ℳ 44 Pf. + 270 ℳ 81 Pf.

---

[1]) In dem Berichte über die Generalversammlung des Jahres 1888 ist die verfügbare Summe in Folge eines Druckfehlers zu 13 797 ℳ 11 Pf. statt 18 797 ℳ 11 Pf. angegeben.

= 8615 ℳ 25 Pf., also im Ganzen die Summe von 6772 ℳ 67 Pf. + 8615 ℳ 25 Pf. = 15 387 ℳ 92 Pf. für das Wöhler-Denkmal zur Verfügung.

Der Schriftführer constatirt durch die Präsenzliste die Anwesenheit von 40 ordentlichen Mitgliedern und damit die Beschlussfähigkeit der General-Versammlung.

Der Vorsitzende weist sodann auf die Nothwendigkeit hin, für die Gesellschaft die Rechte einer juristischen Person nachzusuchen. Es könne dies, wie den Mitgliedern bereits durch das Rundschreiben des Secretariats vom 22. Juli mitgetheilt worden sei, nicht ohne Aenderung der derzeitigen Statuten geschehen.

Er bringe daher zuerst den vom Vorstande rechtzeitig gestellten und veröffentlichten Antrag auf Statuten-Veränderung zur Abstimmung, bemerke dabei aber, dass die neuen Statuten erst vom 1. Januar 1890 in Kraft treten können und dass demgemäss das Wahlgeschäft am heutigen Abend noch nach den Vorschriften der alten Satzungen vollzogen werden müsse. Er mache darauf aufmerksam, dass nach § 24 dieser Statuten es sich in der heutigen Sitzung nur um Annahme oder Ablehnung des vom Vorstande vorgelegten Entwurfs handeln könne.

Nachdem die Herren J. F. Holtz, G. Krämer, C. Scheibler und F. Tiemann den Antrag des Vorstandes nochmals befürwortet haben, wird derselbe einstimmig angenommen.

Auf Ersuchen des Vorsitzenden ermächtigt die Versammlung alsdann ebenfalls einstimmig den Vorstand, etwa von der Behörde geforderte formale Veränderungen der Statuten vorzunehmen.

Der Schatzmeister erläutert nunmehr den weiter unten abgedruckten finanziellen Jahresbericht, und Hr. L. Schaeffer berichtet Namens der Revisions-Commission, dass dieselbe den vorgelegten finanziellen Bericht des Herrn Schatzmeisters richtig befunden und letzterem Decharge ertheilt habe.

Für das Jahr 1890 werden zu Revisoren des finanziellen Jahresberichtes die Herren K. Keferstein, L. Schaeffer und B. Genz, und als Stellvertreter E. Sauer wiedergewählt.

Zu Scrutatoren werden die Herren J. Frentzel, M. Freund, A. Kuhlwein, F. Mylius und M. Schöpff ernannt.

Für die Wahl des Hrn. J. H. van't Hoff in Amsterdam zum Ehrenmitgliede sind 118 gültige Stimmzettel von nicht in Berlin wohnenden ordentlichen Mitgliedern rechtzeitig bei dem Secretariate eingegangen.

Hr. J. H. van't Hoff wird mit 150 von 158 abgegebenen Stimmen zum Ehrenmitgliede der deutschen chemischen Gesellschaft erwählt.

Die in sechs Gängen vorgenommene Wahl des Vorstandes für das Jahr 1890 lieferte das nachstehende Ergebniss:

Vorstand für das Jahr 1890.

Präsident:

A. W. Hofmann.

Vice-Präsidenten:

H. Landolt. J. Wislicenus.
C. A. Martius. A. v. Baeyer.

Schriftführer:

F. Tiemann. A. Pinner.

Stellvertretende Schriftführer:

Eug. Sell. W. Will.

Schatzmeister: Bibliothekar:

J. F. Holtz. S. Gabriel.

Ausschuss-Mitglieder:

Einheimische:	Auswärtige:
C. Scheibler.	E. Baumann.
E. Jacobsen.	W. Ostwald.
G. Krämer.	O. Fischer.
A. Bannow.	R. Fittig.
C. Liebermann.	W. Lossen.
H. Wichelhaus.	G. Ciamician.
O. N. Witt.	Th. Curtius.
M. Dennstedt.	W. A. van Dorp.

Der Vorsitzende giebt schliesslich der Dankbarkeit Ausdruck, welche die Gesellschaft ihrem Präsidenten Hrn. J. Wislicenus für die im Laufe des Jahres ihren Geschäften geschenkte Sorgfalt schulde.

Der Vorsitzende schliesst die Versammlung gegen 10 Uhr.

Der Vorsitzende: Der Schriftführer:
A. W. Hofmann. F. Tiemann.

Jahres-

der Kasse der „Deutschen

		ℳ	₰	ℳ	₰
Cassabestand am 19. December 1888		.	.	333	15
Einnahmen.					
Lebenslängliche Beiträge:					
No. 96: Clifford Richardson . .	ℳ 500.00				
Jährliche Beiträge für 1889 im Laufe des Jahres eingegangen	- 76,280.00				
Jährliche Beiträge für 1888 im Laufe des Jahres eingegangen	- 2,580.00				
		79,360	00		
Zinsen für 1889 auf das Gesellschafts-Vermögen		4,938	00		
Zahlung der Buchhandlung zum Ausgleiche der Schlussabrechnung von 1888		6,055	20		
Coursgewinn auf Beiträge aus dem Auslande . .		17	25		
Gesammt-Einnahme		.	.	90,370	45
Ferner wurden der Kasse zugeführt durch Verkauf von:					
General-Register II.		18,480	00		
Ferner durch Verkauf von:					
ℳ 30,000 Berliner 4% Pfandbriefe		32,469	35		
				50,949	35
Summa . .		.	.	141,652	95

Vermögens-Aufstellung am 20. December 1889.

	ℳ	₰	ℳ	₰
Baare Kasse: Bestand laut Abschluss	.	.	151	65
Werthpapiere (Börsencours vom 16. December 1889):				
ℳ 83,700 Berliner 4% Pfandbriefe . . à 107.00	.	.	89,559	00
ℳ 35,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe à 102.80	.	.	35,980	00
Summa . .	.	.	125,690	65

Berlin, den 20. December 1889.

Der Schatzmeister:
J. F. Holtz.

Abschluss
Chemischen Gesellschaft" für 1889.

			ℳ	₰	ℳ	₰
Ausgaben.						
Auszahlung an die Buchhandlung für Drucklegung der Berichte für 1889 . .	ℳ 35,346.00					
Porti-Auslagen der Buchhandlung auf versandte Berichte	- 14,385.20					
			49,731	20		
Honorare:						
für die Gehülfen der Redaction . .	- 4,400.00					
für gelieferte Referate	- 4,126.75					
für Ordnen der Referate	- 2,000.00					
für Patentberichte in 1889 . . .	- 440.00					
für das Register von 1888 . . .	- 1,459.35					
			12,426	10		
Diverse:						
für die Bibliothek	- 1,537.20					
für die Redaction	- 4,852.15					
für die Kasse	- 1,824.50					
für das Secretariat	- 1,686.40					
			9,900	25		
Gesammt-Ausgabe			.	.	72,057	55
Ferner wurden der Kasse entzogen: durch Restzahlung und Porti-Auslagen für General-Register II. . . . . (Gesammtkosten: ℳ 15,051.75.)			831	75		
Ferner durch Ankauf von						
ℳ 30,000 Berliner 4 % Pfandbriefe			32,083	00		
ℳ 35,000 Deutsche 3½ % Reichsanleihe . . .			36,529	00		
					69,443	75
Cassabestand am 20. December 1889			.	.	151	65
		Summa . .	.	.	141,652	95

Berlin, den 20. December 1889.

Für die Richtigkeit.

Karl Keferstein. **L. Schaeffer.** **E. Sauer.**

Die nachstehend verzeichneten ausserordentlichen Mitglieder sind nach § 4 der Statuten am 1. December 1889 in die Reihe der ordentlichen Mitglieder übergetreten:

Abrahall, John Leigh Hoskys, München.
Aldringen, Dr. F., Grevenbrück (Westfalen).
Alt, Dr. H., Braunschweig.
Arbenz, Carl, Stolberg (Rheinland).
Bader, Eduard, Genève.
Baethke, Eugen, Freiburg i. Br.
Baltzer, Otto, München.
Bammann, Johannes, Göttingen.
Bancroft, W. D., Cambridge, Mass., U. S. A.
Bardy, Charles, Paris.
Barnum, Chas. E., Indianopolis, Indiana.
Bauch, Heinrich, Würzburg.
Bechtel, Emil, Genève.
Behrend, Max } Berlin.
Bender, Adolf }
Besemfelder, Eduard, München.
Beyer, E., London.
Biehler, Paul, Mülhausen i. E.
Bishop, Arthur Wright, München.
Blachstein, Dr. Arthur, Leipzig.
Blackshear, C. C., Baltimoore, Md., U. S. A.
Blasius, Dr. Eugen, München.
Bode, Dr. Joh., Nienburg (Weser).
Boehmer, Carl, Aachen.
Bogdanoff, A., St. Petersburg.
Bokorny, Dr. Th., Erlangen.
Böniger, Dr. M., postl. St. Ludwig im Elsass.
Bourcart, Emanuel, } Genève.
Bouvier, Ernst, }
Brandhorst, C. H., Kreuzburg (Oberschlesien).
Bräunig, Erwin, Freiburg i. B.
Bredig, Georg, Glogau.
Breuninger, Friedr., Erlangen.
Brociner, A. L., Bukarest.
Bröckelmann, Carl, München.
Brunck, Otto, Erlangen.
Bruneau, B., St. Denis-Paris.
Bultó y Sert, Francisco, Barcelona.
Bunzel, Hugo, Breslau.
Burchard, Dr. Oskar, Griesheim a. M.

Burns, Peter L., Boston, U. S. A.
Busch, Dr. Max, Erlangen.
Campbell, Colin, Marburg.
Canellopoulos, Alex., Patras.
Carrara, Prof. Dr. Giacomo, Bergamo.
Charitas, L., Athen.
Chodounsky, Dr. K., Prag-Smichow.
Clay, Prof. Launey, Kentucky, U. S. A.
Clutterbuck, M. C., Bath (Engl.).
Crompton, Holland, London.
Cronheim, Walter, Promenaden-Str. 8, Leipzig.
Culmann, Julius, Würzburg.
Curchod, Alfred, Genève.
Curran, R. L., Cambridge, Mass., U. S. A.
Czapski, Adolf, Freiburg i. Br.
Daniel, Karl, München.
Decker, Dr. Hermann, Freiburg i. Br.
Dietze, Dr. August, Santa Luisa bei Taltal.
Dodge, Frank Elsworth, Burlington, U. S. A.
Dorner, Stephan, München.
Dreyfuss, L., Clayton near Manchester (Engl.).
Drory, Alexander, Berlin.
Dubiel, Julius, Chicago, Ill., U. S. A.
Dubner, Miron, München.
Dufton, S. F., Cambridge (Engl.).
Earp, J. S., Bonn a. Rh.
East, J. K. Ino, Finsbury, London.
Ebel, Adolf, Freiburg i. Br.
Ebeling, Dr. Hans, Oldenburg.
Eberbach, Ottmar, Ann Arbor, Michigan, U. S. A.
Edinger, Albert, Freiburg i. Br.
Eibner, Alexander, München.
Eichelbaum, Dr. Georg, Königsberg i. Pr.
Elliot, W. J., Newcastle, Staffordshire (Engl.).
Ellon, Ludwig, Freiburg i. Br.
Ephraim, Julius, Berlin.
Eschbaum, Apotheker Fr., Berlin.
Feld, Eugen, Strassburg i. E.
Feld, W., Aachen.
Fenton, H. J. H., Cambridge (Engl.).
Fleischmann, Fr., München.
Fomin, Alexander, St. Petersburg.
Fragner, Dr. K., Prag.
Frankfeld, Dr. H., Berlin.

Frey, Carl, München.
Fuchs, Josef, Rottweil.
Gans, Paul, Strassburg i. E.
Garzino, Dr. Luigi, Torino.
Genieser, Dr. Adolf, Halle a. d. S.
Gibson, Howard B., Cambridge, Mass., U. S. A.
Goldberg, Georg,
Goldsmith, Byron B., } Berlin.
Göttsch, Heinrich, Kiel.
Graham, R. O., Baltimore, Md., U. S. A.
Greshoff, Dr. Maurits, Buitenzorg (Java).
Griffin, Martin L., Holyoke, Mass., U. S. A.
Grossmann, Eugen, Genève.
Haegele, Carl, Stuttgart.
Haesselbarth, Dr. P., Friedrichsfelde i. B.
Hanow, Heinrich, Greifswald.
Harris, Edward P., Göttingen.
Hart, W. B., Fairfield near Manchester (Engl.).
Hausknecht, W., Göttingen.
Haussknecht, Dr. Georg, Erkner bei Berlin.
Heilmann, Dr. Ernst, Nürnberg.
Heimsch, E., Stuttgart.
Held, Dr. H., Augsburg.
Hensel, Dr. Ferd., Bayenthal bei Köln a. Rh.
Hermann, Dr. Carl, Salzungen i. Th.
Herrmann, Paul, Berlin.
Herzberg, K., Leipzig.
Heubach, Hans, Berlin NW.
Heucke, Dr. Karl, Hedersleben bei Magdeburg.
Hirsch, Emil,
Hirsch, Philipp, } Berlin.
Hirschberger, Dr. Joseph, Würzburg.
Hoenig, Dr. Moritz, Alterla bei Wien.
Hoermann, A., Erlangen.
Hofahl, H., Berlin.
Hofer, J., München.
Hoffmann, Dr. Theodor, Erlangen.
Holtzapfel, Dr. Walter, Wiesbaden.
Hoppe-Seyler, Dr. Georg, Kiel.
Hori, Etz., München.
Hubacher, Carl, Zürich.
Immel, Fritz, Freiburg i. Br.
Jackson, Dr. Urban A., Manchester (Engl.).
Jeanrenaud, E. A., Zürich.

Jennings, Walter Louis, Cambridge, Mass., U. S. A.
Johnson, Prof. Olic Cor, Ann Arbor, Michigan, U. S. A.
Jonas, August, München.
Juthill, J. B. J., Cambridge, Mass., U. S. A.
Kalt, H. von der, Berlin.
Kayser, Joseph, Genève.
Keiner, Zürich.
Keiser, Dr. H., Godesberg bei Bonn.
Kennedy, Arthur Seeland, Burlington, U. S. A.
Kling, Archibald, Northwich (Engl.).
Kobert, Prof. Dr. Rudolf, Leipzig.
Kochs, Ewald, Strassburg i. E.
Koenig, Dr. Theodor, München.
Kohlrausch, Karl, Würzburg.
Kolb, Adalbert, Stuttgart.
Kolb, Georg, München.
König, Karl, Berlin.
Kötzle, Dr. Arthur, Messel bei Darmstadt.
Krawczynski, Stanislaus, Opaleniza (Posen).
Krefting, Axel, Trondheim (Norwegen).
Kreutz, Adolf, Bonn a. Rh.
Kuh, Felix, Berlin.
Lachmann, Siegbert, Berlin.
Lang, Dr. Julius, Giessen.
Lang, Dr. Wilhelm, Würzburg.
Langer, Hans R., Freiburg i. Br.
Lauer, Dr. William E., } Berlin.
Lemme, Georg, }
Leone, Dr. Th., Palermo.
Ling, Arthur R., London.
Linn, A. F., Baltimore, Md., U. S. A.
Loomis, Horatio, Leipzig.
Löscher, Dr. Karl, Mainheim (Pfalz).
Luib, Alfons, Strassburg i. E.
Luigi, Dr. Garzino, Torino.
Lustig, Giuseppe, Göttingen.
Machado, Dr. Virgilio, Lissabon.
Macintyre, Alfred E., St. John, New Brunswick.
Mai, Dr. Jul., Heidelberg.
Manzelius, Robert, Upsala.
Marckwald, Dr. Leo, Berlin.
Marx, Max, Würzburg.
Matthes, Paul, Marburg.
Mayer, Otto, Freiburg i. Br.

Mecke, Dr. Paul, Stettin.
Mellinghoff, Dr. W., Mühlheim a. Ruhr.
Mettegang, Joh., Heidelberg.
Metzeler, Karl, München.
Metzger, Arthur, Heidenheim a. Brenz.
Miller, John P., Aberdeen (Scotl.)
Miller, William Lash, Berlin.
Mittelmeier, Hans, München.
Molinari, E., Zürich-Oberstrass.
Moore, Ira, Zürich.
Morath, Hermann, München.
Mourgues, Louis, Paris.
Müller, Adolf, Freiburg i. Br.
Mulliken, Samuel P., Cincinnati, Ohio, U. S. A.
Munkert, Anton, München.
Nagai, Prof. Dr. Nagajosi, Tokio (Japan).
Nelson, William, Cambridge, Mass., U. S. A.
Neuburger, Albert, München.
Neufeld, Dr. Albert, Iserlohn (Westf.).
Neumann, Albert, Berlin.
Neumann, Dr. E., Aachen.
Nikolitsch, Marko, Berlin.
Noodt, U. H. E. Huber, Doesburg, Holland.
Oelkers, Dr. Ludwig, Göttingen.
Oelschlägel, Karl, Kiel.
Ott, Paul, Strassburg i. E.
Otte, Rudolf, München.
Pässler, Rich., Würzburg.
Palmaer, Wilh., Upsala.
Palmer, Dr. Chase S., Professor, Boulder, Colorado, U. S. A.
Paternò, Prof., Emmanuele, Palermo.
Petersen, Dr. Andreas, Kopenhagen.
Pfister, Rudolf, Basel.
Pfleger, Johann, München.
Pierre, O. Saint, Paris.
Piersson, Louis V., New Haven, Conn., U. S. A.
Pinnow, Johannes, Berlin.
Pisanello, Dr. Giuseppe, Padova.
Pollini, Bernhard, } Frankfurt a. M.
Pollitz, Dr. Gustav, }
Pollonowski, Max, Zürich.
Posselt, Moritz, Itzehoe (Holstein).
Prager, Bernh., Berlin.
Predari, Dr. Franz, Erfurt.

Pulsford, Henry A., South Orange, New Jersey, U. S. A.
Raps, Georg, Freiburg i. B.
Rawson, S. G., Liverpool (Engl.)
Reese, Dr. Ludw., Leipzig-Plagwitz.
Reicher, Dr. L. Th., Amsterdam.
Reittor, Dr. Arnold, Berlin.
Rich, J. M., Baltimore, Md., U. S. A.
Richardson, Geo M., South Bethlehem, Pa., U. S. A.
Richarz, Dr. F., Endenich bei Bonn.
Richter, F., Reichenberg.
Robertson, A. B., Glasgow.
Robinson, W. S., Cambridge, Mass., U. S. A.
Rodrian, Alfred, Heidelberg.
Roode, R. J. J. de, Baltimore, Md., U. S. A.
Roosen, Peter Adolf, Köln a. Rh.
Rose, Robert, Dresden.
Rösel, Richard, Basel.
Rosemann, Dr. Hans, Ameln.
Rosenthal, E., Berlin.
Rothberg-Roitenberg, M., Stuttgart.
Rothenbach, Fritz, Berlin.
Rothschild, Dr. J. W., Berlin.
Rufé, Dr. Hans, Bern.
Rupe, Hans, München.
Ruppert, Fritz, Basel.
Rütschi, Alfred, Zürich.
Saint Pierre, O., Paris.
Salmon, Edgar H. R., Finsburg, London.
Sattler, Wilh., Würzburg.
Sayers, Joseph Johnstone, Stevenson, Ayrshire.
Schaefer, Friedr., } Freiburg i. B.
Scheid, Carl, }
Schering, R., Berlin.
Schieffelin, Dr. Wm. Jay, New York, City.
Schiff, Sally, Freiburg i. B.
Schleim, Leo, Basel.
Schlieper, G., Elberfeld.
Schmidt, Christoph, Berlin.
Schmidt, Dr. Friedr., Warnsdorf.
Schmidt, Gerhard, Anklam.
Schmidt, Dr. Ludwig, Magdeburg.
Schneider, B. Frhr. von, Dresden.
Schneider, Dr. E. A., Washington, D. C.
Schniewind, Dr. Fr., Heidelberg.

Schoder, R., München.
Schöller, August, Berlin.
Schönherr, Dr. Rud. F., Heidelberg.
Schröder, H., Berlin.
Schulze, Dr. Wilhelm, Kirchdorf, Oberösterreich.
Schwantz, Charles, Guntramsdorf bei Wien.
Seidel, Paul, Dresden.
Seifarth, Herrmann, Marburg.
Semmler, Dr. F. W., Breslau.
Sert, Francisco Bulto, Mülhausen i. E.
Sicha, Anton J., Wien.
Sidler, Emil, Genève.
Siepmann, Paul, Giessen.
Sievers, Dr. W., Salzgitter (Hannover).
Sinner, Julius, Freiburg i. Br.
Smith, Albert L., Berlin.
Speyer, W., postl. St. Ludwig i. E.
Spragne, Charles J., Göttingen.
Sraphagen, Prof. Frank W., Deer Lodge, Montana, U. S. A.
Stahel, Rudolph, Würzburg.
Stavenhagen, Dr. A., Charlottenburg.
Stieglitz, Dr. Julius, Berlin.
Stöcklin, Louis, Sänder, Charles, } Mülhausen i. E.
Szamatolski, Martin, Berlin.
Tammann, Gustav, Dorpat.
Tauber, Dr. E., Strassburg i. E.
Terrisse, Henry, Genève.
Thiele, Johannes, Halle a. d. S.
Thillot, Albert, St. Petersburg.
Tillmanns, Heinrich, Leipzig.
Tingle, J. Bishop, München.
Tissot, Georges, Genève.
Traube, Dr. Wilh., Berlin.
Trenkler, Dr. Bruno, Colditz.
Trillat, Auguste, Pont de Beauvoisin, Isère (France).
Tröger, Dr. Julius, Braunschweig.
Tummeley, Dr. Ed., Pyritz.
Tutton, Alfred Edwin, South Kensington, London.
Twerdomedoff, Sergius, Stuttgart.
Vaughan, Prof. Victor. C., Ann Arbor, Michigan, U. S. A.
Veltmann, Rudolf, Herten i. W.
Victor, Simeon, Voltmer, Dr. Ludwig, } Berlin.

Voeswinkel, Dr. H., Berlin.
Wagner, Theodor, Würzburg.
Waldheim, Dr. Max von, Wien.
Walker, Dr. James, Dundee (Scotl.)
Wartanian, Wartan, München.
Wegerhoff, Dr. P., Aachen.
Weiner, Dr. Jean, Hochfeld-Duisburg.
Wells, Horace L., New Haven, Connect., U. S. A.
Weyl, Dr. C., Lindenhof, Mannheim.
Whyte, Geo W., Ann Arbor, Michigan, U. S. A.
Wiedemann, Dr. J., Mussbach (Pfalz).
Wiegand, E., Koschewniki, Moskau.
Wilhelmy, Görlitz.
Winterstein, Ernst, Zürich-Oberstrass.
Wislicenus, Joh., Leipzig.
Zander, August, Berlin.
Zanetti, Dr. Carlo Umberto, Padova.
Zehnter, Ernst, Basel.
Zielke, Dr. O., Karlsruhe i. B.
Zinkeisen, William, Berlin.
Zürcher, H., Neumünster (Schweiz).

Ferd. Tiemann,
z. Z. Schriftführer.

Nächste Sitzung: Montag, 13. Januar 1890, Abends 7½ Uhr,
im Grossen Hörsaale des Chemischen Universitäts-Laboratoriums,
Georgenstrasse 35.

BIBLIOTHÈQUES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
ORSAY

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

3388